



André Filipe Chaínho Rebelo

Licenciado em Engenharia Física

Implementação de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Filipe Ribeiro Ferreira da Silva,
Investigador Auxiliar FCT-UNL,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade
Nova de Lisboa

Co-orientador: Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira,
Professor Associado com Agregação,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade
Nova de Lisboa

Júri

Presidente: Maria Isabel Simões Catarino
Arguente: Augusto Manuel Celorico Moutinho
Vogal: Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro, 2015

Implementação de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflector

Copyright © André Filipe Chaínho Rebelo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Este documento foi gerado utilizando o processador (pdf) \LaTeX , com base no template “unlthesis” [1] desenvolvido no Dep. Informática da FCT-NOVA [2]. [1] <https://github.com/joaomlourengo/unlthesis> [2] <http://www.di.fct.unl.pt>

*Do not go where the path may lead; go instead where there is
no path and leave a trail,* Ralph Waldo Emerson



Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos Professores Doutores Filipe Ferreira da Silva e Paulo Limão-Vieira pela motivação e apoio prestado. Aos meus colegas Tiago e Guilherme por me transmitirem o conhecimento e ajudarem a operar com o aparelho de feixes moleculares cruzados. A todos os colegas do laboratório pela cumplicidade e boa disposição. Ao grupo de Química Teórica e Inorgânica do Centro de Química e Bioquímica, da Faculdade de Ciências da Faculdade de Lisboa, em especial ao Doutor Àdria Gil Mestres e à Professora Doutora Maria José Calhorda pela possibilidade de desenvolver trabalho teórico e toda a ajuda disponibilizada nesse sentido. Aos meus amigos que nunca duvidaram. À minha namorada que sempre me apoiou e puxou por mim mesmo nos momentos mais difíceis. E um eterno agradecimento à minha tia e avó que me criaram e que sem as quais não estaria onde estou, nem seria como sou.



Resumo

Processos de troca de carga em colisões átomo-molécula têm elevada importância em estudos a nível molecular pois encontram-se presentes em diversos mecanismos. Após interacção do átomo dador de electrão (potássio) com o alvo molecular em fase gasosa, há transferência de electrão para este, promovendo a formação de iões negativos. Os fragmentos aniónicos formados são analisados pela razão massa/carga recorrendo à técnica de espectrometria de massa do tipo tempo de voo. O aparelho de feixes cruzados existente no Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares do CEFITEC, é constituído por um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear com uma resolução em massa de 120. De forma a aumentar o poder de resolução para cerca de 3000, no âmbito desta dissertação procedeu-se ao dimensionamento de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão, a instalar oportunamente. Simultaneamente foram estudados processos de troca de carga em colisões de potássio-adenina. Os padrões de fragmentação obtidos nestes processos foram analisados tendo em conta a energia de colisão do feixe incidente. Adicionalmente, e de forma a complementar estes estudos, foram analisados vários caminhos de fragmentação através de métodos de teoria de densidade de funcional (DFT), com os funcionais BLYP, B3LYP e CAM-B3LYP.

Palavras-chave: Tempo de voo; Resolução em massa; Adenina; Potássio; Transferência de carga; Teoria de densidade de funcional;



Abstract

Electron transfer processes in atom-molecule collisions are deeply relevant at molecular level, as underlying mechanism in different environments. Upon potassium interaction with molecular target in gas phase, the electron is transferred leading to negative ion formation. The anions produced in this process are mass by charged analyzed by means of time of flight mass spectrometry technique. The crossed beam apparatus existent in Atomic and Molecular Collisions Laboratory at CEFITEC, it's consisted in a linear time of flight with 120 mass resolution. In order to improve the resolution power to 3000, in this thesis was scaled a new reflectron time of flight mass spectrometer. Electron transfer studies in potassium-adenine collisions were also performed. The fragmentation pattern obtained in this processes were analyzed as function as the collision energy. Moreover DFT with BLYP, B3LYP and CAM-B3LYP were implemented in order to better understand the underline fragmentation patterns.

Keywords: Time of flight; Mass resolution; Adenine; Potassium; Charge transfer; Density Functional Theory.

Índice

Lista de Figuras	ix
1 Introdução	1
2 Espectrómetro de massa do tipo tempo de voo	5
2.1 Espectrómetro de massa de tempo de voo linear do LCAM	5
2.1.1 Equações do tempo de voo	7
2.1.2 Distribuição espacial	8
2.1.3 Distribuição temporal	9
2.1.4 Distribuição energética	9
2.2 Espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão	11
2.2.1 Espectrómetro de massa do tipo de voo reflectrão de estágio simples	11
2.2.2 Espectrómetro de massa do tipo de voo reflectrão de duplo estágio	12
3 Características do reflectrão a instalar	15
4 Descrição do aparelho de feixes cruzados	19
5 Teoria da densidade do funcional em simulação electrónica e metodologia de simulação	22
6 Discussão de resultados	28
6.1 Procedimento experimental	28
6.2 Resultados obtidos	29
6.2.1 [Ad-H],[Ad-2H] ⁻ e [Ad-3H] ⁻ : Anião progenitor mono, dupla e triplamente desidrogenado	34
6.2.2 CN ⁻	37
6.2.3 Fragmentos isobáricos NH ⁻ e CH ₃ ⁻	44

6.2.4 Outros fragmentos	44
7 Conclusões e trabalho futuro	47
Bibliografia	49

Lista de Figuras

1.1	Ampliação de um espectro de massa de iões negativos para colisões potássio-adenina a 30 eV de energia no referencial do laboratório. O espectro foi obtido com um espectrómetro do tipo tempo de voo Wiley-McLaren, com resolução em massa de 120.	3
2.1	Fotografia do interior da câmara de colisão: 1-Forno de sublimação de moléculas; 2- Detector Langmuir-Taylor; 3- Zona de extracção; 4- Zona de aceleração; 5-Sistema de lentes de Einzel.	6
2.2	Esquema do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear de dois estágios: 1- Placa de extracção; 2-Zona de extracção; 3-Zona de aceleração; 4-Zona livre de campo; 5-Detector.	9
2.3	Representação das diferenças de tempo de voo para iões com mesma razão m/q , devido à distribuição energética inicial.	10
2.4	Espectro de tempo de voo de iões negativos para colisões entre potássio e adenina a 70 eV no referencial do laboratório, conforme obtido. A vermelho estão evidenciadas as "caudas"que surgem devido ao efeito de <i>turn around</i> . A curva de calibração tempo de voo-massa é dada por $m = 0,03694 - 0,00216 \cdot \text{Canal} + 1,88453 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Canal}^2$	10
2.5	Esquema do reflectrão de duplo estágio. α é o ângulo de entrada no reflectrão; "a" a dispersão dos iões; d_d o comprimento da zona de desaceleração; d_r o comprimento da zona de reflexão; V_d a diferença de potencial aplicada na zona de desaceleração; V_r a diferença de potencial aplicada na zona de reflexão.	13
2.6	Efeito da dispersão longitudinal no grupo de iões devido à falta de perpendicularidade ($\beta \neq 0$) com o eixo principal.	14

3.1	Esquema do reflectrão. Ampliado estão os sistemas de lentes electrostáticas e o orifício para bombeamento diferencial.	16
3.2	Esquema do reflectrão a instalar. Valores apresentados em mm. Adaptado de Kore Technology Q1821 Time of Flight mass spectrometer components.	18
4.1	Esquema do aparelho de feixes cruzados: 1) Pastilha de potássio; 2) Câmara troca de carga; 3) Forno de potássio; 4) Placas deflectoras; 5) Detector Langmuir-Taylor; 6) Forno de sublimação de moléculas; 7) Espectrómetro de massa de tempo de voo linear. [13]	20
4.2	Fotografia do interior da câmara de potássio: 1) Fonte iónica de potássio; 2) Forno de potássio; 3) Câmara de troca de carga; 4) Placas deflectoras.	21
5.1	"Escada de Jacob"[26].	25
5.2	Vector momento dipolar da adenina, simulado com BLYP/6-311+G(d,p) e apontando na direcção do anel de 5 átomos. A intensidade é de 2,43 Debye com BLYP e 2,45 Debye com B3LYP. Os átomos de azoto estão representados a azul, os de carbono a cinzento e os de hidrogénio a branco.	27
6.1	Curva de calibração quadrática canal (tempo de voo)-massa.	29
6.2	Espectros de massa de iões negativos resultante de colisões de átomos de potássio com moléculas de adenina, obtidos a 12, 15, 30, 70 e 100 eV de energia de feixe.	32
6.3	Em cima: tabela de fragmentos observados em captura electrónica dissociativa (CED) e transferência de electrão; Em baixo: <i>Branching ratio</i> dos fragmentos principais.	33
6.4	representação das 4 primeiras LUMO's da adenina obtidas com B3LYP/6-31G(d), na geometria neutra, optimizada com B3LYP/6-311+G(d,p). De cima para baixo e da esquerda para a direita: π_1^* (0,88 eV); π_2^* (1,53 eV); π_3^* (2,46 eV); σ^*	35
6.5	Em cima: acoplamento das orbitais π_1^* - σ^* na adenina aniónica; Em baixo: Curva de energia potencial para a adenina aniónica ao longo da coordenada N9-H. O acoplamento das curvas diabáticas ocorre entre 1,3 e 1,5 Å.	36
6.6	Energias de dissociação, em eV, dos átomos de hidrogénio nas diferentes posições C e N. a: Incertezas retiradas de [45]; b: Não foram encontradas referências à incerteza nas entalpias de reacção. É adoptado o mesmo valor que B3LYP, 0,40 eV. c: Valores experimentais retirados de [44].	37
6.7	Espectros de massa de iões negativos provenientes da interacção potássio com 9-metiladenina e 6-dimetilaminopurina: em cima, com uma energia de feixe de 15 eV; em baixo, com uma energia de feixe de 100 eV.	39
6.8	Esquema com as possíveis reacções que originam a formação de CN^- a partir da posição C8N9.	40

6.9	Curvas de energia potencial a duas dimensões (C8-N7 e C4-N9) da adenina: em cima, para o funcional BLYP; no centro, para o funcional B3LYP; em baixo, para o funcional CAM-B3LYP. Em baixo de cada curva de energia potencial estão representadas as geometrias dos estados de transição e produtos resultantes desses mesmos estados. Reacção (b) do caminho 2 na figura 6.8.	42
6.10	Curvas de energia potencial a duas dimensões (C8-N7 e C4-N9) da adenina: em cima, para o funcional BLYP; no centro, para o funcional B3LYP; em baixo, para o funcional CAM-B3LYP. Em baixo de cada curva de energia potencial estão representadas as geometrias dos estados de transição e produtos resultantes desses mesmos estados. Reacções (c) e (d) do caminho 3 na figura 6.8.	44
6.11	Resumo de diferentes reacções a partir das quais se pode formar CN^- . A linha vermelha representa a dissociação inicial dos hidrogénios; a seta azul a transferência intramolecular dos hidrogénios; a linha verde, a dissociação do CN^- . Em baixo: tabela com as energias de cada reacção (valores em eV).	45
6.12	LUMO+5 da adenina, calculada com B3LYP/6-31G(d). O carácter anti-ligante apresentado pode resultar na formação de CN_2H^- ou $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}^-$	46



Lista de Símbolos

α : Ângulo de incidência no reflectrão.

β : Desvio à perpendicularidade dos iões relativamente ao eixo de simetria do reflectrão.

ρ : Densidade electrónica no formalismo de Kohn-Sham.

μ : Massa reduzida do sistema potássio-molécula.

ΔU : Distribuição de energia cinética dos iões.

ϵ_c : Densidade de energia de correlação de um gás de electrões uniforme.

v_{ef} : Potencial eficaz.

ϕ_i : Orbitais de Kohn-Sham.

ϵ_x : Densidade de energia de troca de um gás de electrões uniforme.

v_{xc} : Potencial de troca-correlção.

Δl_1 : Alargamento espacial de um grupo de iões que surge na zona de extracção e aceleração, devido à distribuição energética.

Δl_2 : Alargamento espacial que surge devido ao desvio à perpendicularidade de um grupo de iões relativamente ao eixo de simetria do reflectrão.

C : Inverso da velocidade na zona livre de campo e reflectrão.

D : Comprimento da zona livre de campo.

E_C : Energia de correlação.

E_{KS} : Energia do estado fundamental no formalismo de Kohn-Sham.

E_X : Energia de troca.

E_a : Campo eléctrico na zona de aceleração.

E_{col} : Energia disponível para colisão potássio-molécula.

E_d : Campo eléctrico na zona de deflexão.

E_e : Campo eléctrico na zona de extracção.

E_{feixe} : Energia do feixe de potássio, no referencial do laboratório.

E_r : Campo eléctrico na zona de reflexão.

$F(k)$: Distância percorrida pelos iões na zona livre de campo e no reflectrão.

L_f : Largura de um conjunto de iões co mesma razão m/z no plano focal.

M : Molécula alvo.

M^{*-} : Ião transiente negativo.

M_K : Massa do átomo de potássio.

M_m : Massa da molécula.

R : Resolução em massa de um espectrómetro.

R_c : Raio de cruzamento para troca de carga.

T : Energia cinética.

U_0 : Energia cinética com que os iões são formados.

U_{max} : Energia cinética máxima de formação de um ião.

U_{min} : Energia cinética mínima de formação de um ião.

V_d : Diferença de potencial ao longo da zona de desaceleração.

V_{ee} : Energia potencial electrão-electrão.

V_{ne} : Energia potencial núcleo-electrão.

V_r : Diferença de potencial ao longo da zona de reflexão.

X_a : Comprimento da zona de aceleração.

X_e : Distância percorrida na zona de extracção.

d_d : Comprimento da zona de desaceleração.

d_r : Comprimento da zona de reflexão.

m : Massa de um ião.

q : Unidade de carga elementar.

t_a : Tempo de voo na zona de aceleração.

t_e : Tempo de voo na zona de extracção.

t_l : Tempo de voo na zona livre de campo.

t_{voo} : Tempo de voo total.

v_l : Velocidade de um ião na zona livre de campo.

v_r : Velocidade relativa potássio-molécula.

u : Unidade de massa atómica.

Introdução

A técnica de espectrometria de massa consiste na análise de espécies carregadas pela razão massa/carga, através da aplicação de campos eléctricos e/ou magnéticos. Os elementos comuns a qualquer tipo de sistema espectrométrico são: i) fontes de ionização; ii) o espectrómetro que separa os elementos pela razão m/z ; iii) o sistema de detecção, que converte a corrente iónica num sinal de tensão. Este tipo de técnica é analítica, ou seja, a partir dela pode-se determinar a composição elementar de uma amostra. A espectrometria encontra uma vasta utilização desde astronomia, a análise ambiental, indústria farmacêutica, detecção de explosivos, contrafacção de bens [1], [2], entre outras. Os tipos de espectrómetros de massa mais utilizados são: i) o quadrupolo; ii) o sector magnético de dupla focagem; iii) o tempo de voo. Cada espectrómetro tem características que descrevem o seu desempenho. Entre elas estão: i) a resolução em massa; ii) a gama de massas mensuráveis; iii) a gama de resposta linear; iv) a sensibilidade. A resolução em massa, R , é um parâmetro que traduz a capacidade de distinguir picos com massas próximas no espectro, ou de outra forma, define a largura a meia altura de um pico (Δm) que representa uma massa, podendo ser calculada a partir de [3]:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (1.1)$$

A gama de massas mensurável estabelece o limite máximo em massa atingido pelo espectrómetro [3]. Esta é uma das vantagens da espectrometria de massa do tipo tempo de voo sobre os demais: teoricamente a gama de massas a detectar é ilimitada, pois todos os iões gerados, são extraídos. Na prática o limite é imposto pela resolução do espectrómetro. A gama de massas mensurável depende portanto da resolução num espectrómetro do tipo tempo de voo. A gama de resposta linear representa o intervalo de massas em que o sinal produzido é proporcional à concentração da amostra [3]. É importante no caso de se pretender inferir acerca da estequiometria de uma amostra, ou seja, da proporção de cada elemento presente. A sensibilidade estabelece a quantidade mínima de um elemento

que pode ser detectado numa amostra, avaliando a razão sinal/ruído. A sensibilidade pode ser variada tal como a resolução se se fizer uso de fendas colimadoras, ou qualquer outro elemento que discrimine os iões, por exemplo, analisadores. Nesse caso a resolução pode aumentar, mas a sensibilidade diminui, pois chegará uma menor corrente de iões ao detector (menor razão sinal/ruído).

O espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear do Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares (LCAM) tem uma resolução em massa aproximadamente de 120. Iões com um valor superior a 120 u e com uma diferença em massa de 1 u têm os seus picos sobrepostos, havendo uma limitação na gama de massas mensuráveis. Além disso, não é possível distinguir com esta resolução, espécies isobáricas [4]. Na figura 1.1 está representado um espectro de fragmentos negativos, obtido através do processo de troca de carga entre átomos de potássio e adenina. Atribui-se a largura elada do pico mais intenso à convolução de dois picos, um assinalado a verde e centrado em 134 u e o outro assinalado a vermelho e centrado em 133 u. Este comportamento resulta da reduzida resolução em massa do actual espectrómetro. A partir das áreas dos picos é possível calcular a intensidade de fragmentação relativa de cada ião. Para isso é necessário que a área associada a uma massa esteja separada das demais. No caso apresentado para as massas de 133 e 134 u, não é possível calcular a intensidade relativa de cada uma separadamente, apenas a soma de ambas. Assim sendo, o aumento da resolução do actual espectrómetro do LCAM é um passo fulcral, não só tendo em vista a obtenção de melhores resultados em termos de fragmentação relativa, mas também no estudo de moléculas de maiores massas.

O trabalho a desenvolver visa a implementação de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão que prê uma melhoria da resolução em massa de 120 para cerca de 3000. No final espera-se além de um aumento da gama de massas mensuráveis, também a distinção entre iões isobáricos sem comprometer a sensibilidade, um vez que a distância de voo do novo espectrómetro não variará muito, relativamente ao actual.

Para o dimensionamento do reflectrão foi necessário: i) medir a altura da câmara, de onde se determinou a distância entre a zona de extracção e a falange do reflectrão que assentará na câmara de colisões; ii) incluir um sistema de traqueias flexíveis para ajuste fino da posição da zona de extracção iii) obter a dimensão da flange da câmara de colisões; iv) determinar os tempos e tensões de extracção necessários; v) determinar as tensões a aplicar nos eléctrodos do reflectrão; vi) determinar as tensões a aplicar noutros componentes, como nas lentes de focalização, no detector ou nas placas deflectoras; vii) determinar o atraso temporal a aplicar na fonte de iões K^+ e na zona de extracção, quando se quiser operar o aparelho de feixes moleculares cruzados em modo pulsado.

O LCAM tem vindo a estudar os padrões de fragmentação de diversas moléculas, maioritariamente de interesse biológico, por exemplo bases de ADN/ARN, em processos de troca de carga com átomos de potássio. Após instalação do novo espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão, prê-se fazer a análise espectrométrica da molécula de adenina. Dado a um atraso significativo na entrega do equipamento por parte da empresa

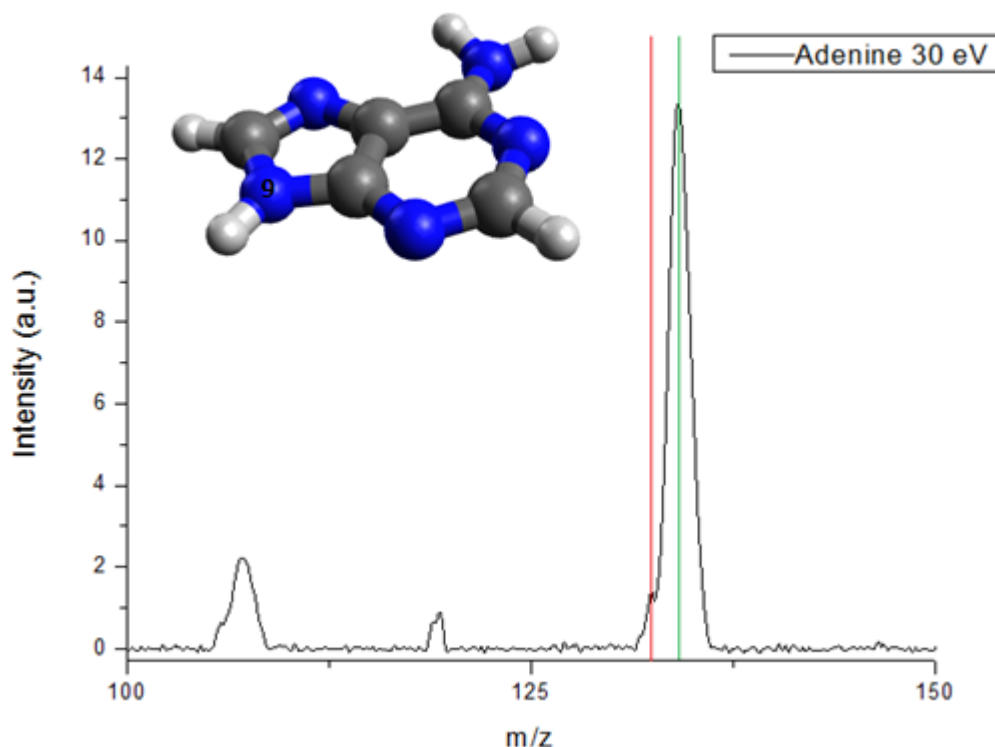
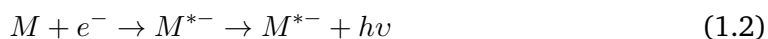


Figura 1.1: Ampliação de um espectro de massa de iões negativos para colisões potássio-adenina a 30 eV de energia no referencial do laboratório. O espectro foi obtido com um espectrómetro do tipo tempo de voo Wiley-McLaren, com resolução em massa de 120.

comercial escolhida para o efeito, as medidas experimentais de formação de iões negativos em colisões átomo-molécula, tiveram de ser realizadas ainda com o espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear. A adenina é uma das 4 bases que fazem parte da estrutura do ácido desoxirribonucleico (ADN). Em condições de moléculas em fase gasosa, a adenina fica instável quando é transferido um electrão adicional para a sua estrutura. Os processos de desexcitação consistem em emissão radiativa, auto-libertação electrónica ou dissociação molecular:



M e M^{*-} representam a molécula alvo, neste caso a adenina, e o anião transiente negativo formado no processo de troca de carga, respectivamente. É este último processo que se pretende avaliar e compreender os mecanismos de fragmentação que poderão ter relância a nível biológico. Para alguns fragmentos foram determinadas as energias de aparecimento por métodos teóricos de densidade do funcional. Tanto os resultados

experimentais como os teóricos, são comparados com os obtidos em processos de captura electrónica dissociativa.

Este trabalho encontra-se dividido da seguinte forma: no **capítulo 2** descre-se o funcionamento e apresentam-se as equações de tempo de voo dos espectrómetros de massa do tipo Wiley-McLaren e reflectrão; o **capítulo 3** é dedicado às especificações do espectrómetro a instalar; no **capítulo 4** mencionam-se os diferentes componentes do aparelho de feixes cruzados do LCAM; o **capítulo 5** é dedicado ao método de modelação de estrutura electrónica de densidade de funcional e a metodologia usada na simulação; no **capítulo 6** apresentam-se e discutem-se resultados experimentais e simulados com o programa Gaussian09; e finalmente no **capítulo 7** apresentam-se as conclusões e o trabalho futuro.

Espectrómetro de massa do tipo tempo de voo

Neste capítulo descreve-se o funcionamento e apresentam-se as equações de tempo de voo do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo Wiley-McLaren do LCAM, tais como as de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão.

2.1 Espectrómetro de massa de tempo de voo linear do LCAM

A espectrometria de massa de tempo de voo assenta no princípio de que aplicando a mesma força extractora a partículas carregadas com diferentes razões m/z , estas demorarão tempos diferentes a percorrer a mesma distância. Neste caso, a distância considerada vai desde a zona de extracção, onde os iões se formam, até ao detector. Os espectrómetros de massa do tipo tempo de voo linear têm apenas uma zona de extracção e uma zona livre de campo. Os espectrómetros de duplo estágio lineares têm adicionalmente uma zona de aceleração após a zona de extracção (montagem de Wiley-McLaren). Este tipo de espectrómetro é o que está actualmente instalado no aparelho de feixes moleculares cruzados do LCAM.

Após interacção do feixe de potássio neutro (feixe primário) com o feixe molecular que se pretende analisar (feixe secundário), os iões formados após transferência de electrão são extraídos por uma diferença de potencial com componente contínua (-3,5 kV) e por um impulso de -350 V, em direcção ao tubo de tempo de voo. A frequência de extracção depende da massa da molécula a analisar, podendo ir até aos 30 kHz [5], [6]. O instante de extracção corresponde ao início do tempo de voo. Os iões passam para a zona de aceleração cujo potencial é contínuo (-3,5 kV) e distribuído pela mesma fonte de alta tensão. Depois, chegam à região livre de campo onde há um sistema de lentes de Einzel composto por 3 cilindros concêntricos: os extremos estão a um potencial zero (à massa) e o central a um potencial negativo. Esta lente tem por função focalizar os iões, aumentando consequentemente a eficiência de detecção. É de frisar que esta componente não altera a energia dos iões: entre os dois primeiros cilindros há uma desaceleração, que é compensada

quando os iões passam entre os dois últimos. Na figura 2.1 está representado o interior da câmara de colisões, onde existe um forno para sublimação de amostras sólidas, ligado a uma ponteira (1), onde é formado o feixe secundário; um detector do tipo Langmuir-Taylor, para monitorizar a corrente do feixe de potássio neutro (2); e o tubo de tempo de voo, composto pela zona de extracção (3), a zona de aceleração (4) e o sistema de lentes Einzel (5).

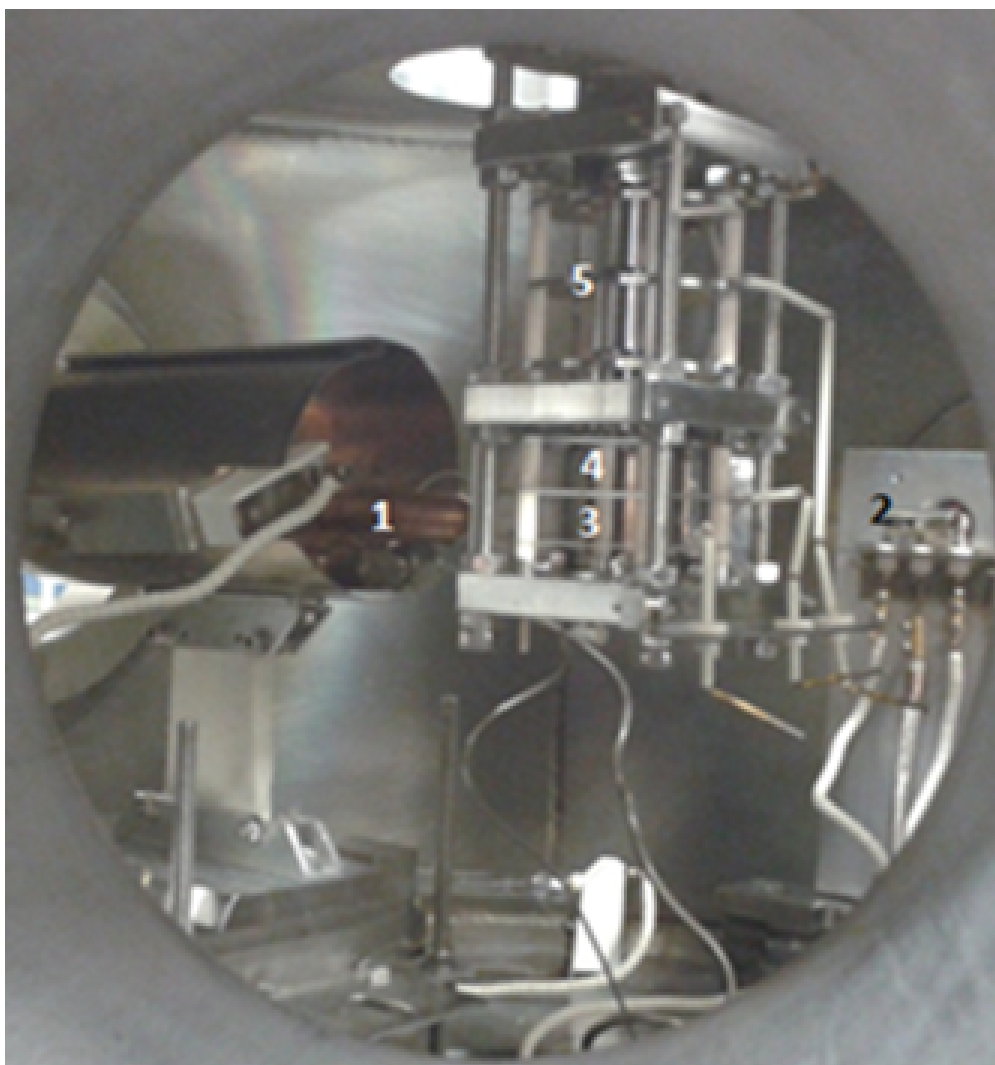


Figura 2.1: Fotografia do interior da câmara de colisão: 1-Forno de sublimação de moléculas; 2- Detector Langmuir-Taylor; 3- Zona de extracção; 4- Zona de aceleração; 5-Sistema de lentes de Einzel.

No final do tubo de tempo de voo há um sistema de detecção de partículas carregadas do tipo canaltrão. É um tubo de um material semiconductor com um coeficiente de emissão secundário superior a 1, isto é, por cada ião que atinja o detector, são libertados vários electrões secundários. Aplicando um potencial nulo à entrada do detector e um positivo à saída, é provocado um efeito de avalanche que amplificará o sinal até à ordem dos mv. Este sinal passa depois por um pré-amplificador e finalmente para um discriminador de sinal.

Uma contagem é adicionada ao canal correspondente do espectro caso a amplitude do sinal gerado seja superior ao limiar do discriminador. O espectro é composto por 1024 canais em que cada um representa 8 ns, sendo desta forma possível, atribuir a cada fragmento um tempo de voo característico.

2.1.1 Equações do tempo de voo

Em colisões potássio-molécula os iões gerados têm carga unitária, daí se possa igualar a carga do ião, z , à unidade de carga elementar, q : $z=q$. Considerando que um ião se forma no mesmo instante em que o impulso de extracção é aplicado e desprezando o tempo de resposta do detector, o tempo de voo total compreende a soma do tempo na zona de extracção, na zona de aceleração e da região livre de campo, $t_{voo} = t_e + t_a + t_l$ [7]. A equação do movimento para um ião formado na posição x_0 na zona de extracção, com velocidade inicial v_0 e sujeito a uma aceleração a é:

$$x = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} a_e t^2 \quad (2.1)$$

Fazendo $X_e = x - x_0$, a equação 2.1 pode ser reescrita na forma $-X_e + v_0 t + \frac{1}{2} a_e t^2 = 0$. Aplicando a fórmula resolvente, obtêm-se as soluções $t = \frac{-v_0 \pm \sqrt{v_0^2 + 2a_e X_e}}{a_e}$. No caso dos iões que são formados com uma dada energia cinética inicial, U_0 :

$$U_0 = \frac{1}{2} m v_0^2 \leftrightarrow v_0 = \pm \sqrt{\frac{2U_0}{m}} \quad (2.2)$$

A aceleração deve-se ao campo eléctrico aplicado e é retirada da segunda lei de Newton, $a_e = \frac{F_e}{m} = \frac{qE_e}{m}$, onde E_e é a intensidade de campo eléctrico na zona de extracção. Portanto, o tempo que um determinado ião demora a percorrer a zona de extracção é:

$$t_e = \frac{\mp \sqrt{\frac{2U_0}{m}} \pm \sqrt{\frac{2U_0}{m} + \frac{2qE_e X_e}{m}}}{\frac{qE_e}{m}} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_e} (\mp \sqrt{U_0} + \sqrt{U_0 + qE_e X_e}) \quad (2.3)$$

O termo $-\sqrt{U_0 + qE_e X_e}$ não é considerado, pois conduziria a um tempo negativo. O sinal \mp do termo $\sqrt{U_0}$ indica o sentido em que os iões são formados: - no sentido do detector e + em sentido contrário, conduzindo a um tempo de extracção menor e maior, respectivamente. Esta diferença de tempo é conhecida na literatura por *turn around time* [7].

O movimento descrito na zona de aceleração é em tudo similar ao da zona de extracção, com a diferença na velocidade inicial e na aceleração, sendo respectivamente $v_a = \sqrt{\frac{2(U_0 + U_e)}{m}}$ e $a_a = \frac{qE_a}{m}$. O termo U_e representa o incremento de energia cinética durante o percurso efectuado na zona de extracção e E_a o campo eléctrico aplicado na zona de aceleração.

$$t_a = \frac{\sqrt{2m}}{qE_a} (-\sqrt{U_0 + U_e} + \sqrt{U_0 + U_e + qE_a X_a}) \quad (2.4)$$

O primeiro termo entre parênteses já não vem afectado pelo sinal \pm uma vez que nesta zona os iões só têm uma componente da velocidade em direcção ao detector, ao que corresponde o sinal negativo. O tempo de voo na zona livre de campo depende do comprimento do tubo, D , e da velocidade com que os iões a atingem, v_l :

$$t_l = \frac{D}{v_l} = \frac{D}{\sqrt{\frac{2(U_0 + U_e + U_a)}{m}}} = \sqrt{\frac{m}{2U}} D \quad (2.5)$$

Somando os tempos nas diferentes regiões do espectrómetro obtém-se o tempo de voo:

$$t_{voo} = \sqrt{\frac{m}{2}} \left[\frac{2(\Omega \pm \sqrt{U_0})}{qE_e} + \frac{2(\Gamma - \Omega)}{qE_a} + \frac{D}{\Gamma} \right] \quad (2.6)$$

com $\Omega = \sqrt{U_0 + qE_e X_e}$ e $\Gamma = \sqrt{U_0 + qE_e X_e + qE_a X_a}$. O termo X_a é comum a todas as partículas que atingem o detector e corresponde ao comprimento da zona de aceleração. Pelo contrário, X_e é a distância percorrida na zona de extracção e depende de ião para ião, uma vez que a colisão não se processa num ponto mas sim num volume. A equação anterior mostra efectivamente que os iões com diferentes razões m/q podem ser separados pelo seu tempo de voo sendo este proporcional a $\sqrt{\frac{m}{q}}$, se $U_0 = 0$. Se avaliarmos a variação do tempo de voo em função da massa, isto é, $\frac{\partial t_{voo}}{\partial m}$ facilmente se percebe que este diminui para massas maiores. Portanto, embora um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo consiga extrair e detectar todos os iões, o intervalo de tempo de voo para massas elevadas passa a ser muito pequeno, tornando difícil distingui-las no espectro. Tal está efectivamente limitado pelo comprimento do tubo de tempo de voo.

2.1.2 Distribuição espacial

A distribuição espacial refere-se ao facto dos iões não serem formados num dado ponto do espaço mas sim num volume. Se dois iões possuírem a mesma razão m/q , aquele que se formar mais próximo da placa de extracção terá de percorrer uma maior distância até atingir o detector mas, em contrapartida, tem uma maior energia cinética na zona livre de campo. Assim, existe um plano focal, onde iões com mesma razão m/q formados em diferentes pontos do espaço, têm igual tempo de voo [6], [8]. O plano é fixo num espectrómetro de tempo de voo com zona de extracção simples, mas pode variar no espectrómetro de massa do tipo Wiley-McLaren através das razões entre os campos eléctricos da zona de aceleração e extracção. Normalmente ajustam-se estes campos eléctricos de forma a que o plano focal esteja situado no detector.

A figura 2.2 representa a correcção do tempo de voo de dois iões com a mesma razão m/q no espectrómetro de massa do tipo tempo de voo Wiley-McLaren: os iões são formados na zona de extracção (2), a distâncias diferentes da placa (1). Como o ião mais próximo da placa de extracção percorre uma maior distância sujeito ao campo eléctrico, a sua energia/velocidade na zona livre de campo será superior. No final, as diferenças de tempo

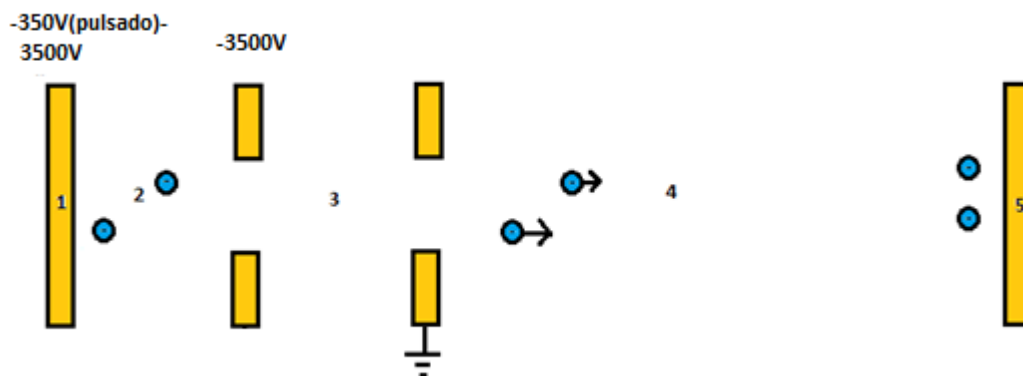


Figura 2.2: Esquema do espectrômetro de massa do tipo tempo de voo linear de dois estágios: 1- Placa de extracção; 2-Zona de extracção; 3-Zona de aceleração; 4-Zona livre de campo; 5-Detector.

de voo que surgem devido à distribuição espacial podem ser anuladas, qualquer que seja a distância entre a zona de extracção e o detector.

2.1.3 Distribuição temporal

Os diferentes instantes em que os iões se formam e o tempo de resposta dos detectores são factores que contribuem para a degradação da resolução temporal do sistema. Ao contrário da distribuição espacial, a distribuição temporal é difícil de corrigir e quantificar [6]. Uma forma de minimizar a distribuição temporal devido à formação dos iões em instantes diferentes é operar a fonte de feixe primário em modo pulsado com ciclos de operação inferiores à duração dos impulsos de extracção. Dessa forma evita-se a formação contínua de iões: restringe-se temporalmente os processos de troca de carga. O inconveniente desse modo de operação é um aumento significativo de tempo de acumulação para a obtenção dos espectros.

2.1.4 Distribuição energética

Uma vez que os iões de mesma razão m/q não são todos formados com a mesma energia cinética inicial U_0 , é de esperar que os seus tempos de voo sejam ligeiramente diferentes: os de maiores energia terão um menor tempo de voo. Nos espectros obtidos com espectrômetros de massa do tipo tempo de voo Wiley-McLaren, a largura dos picos aumenta com o aumento da distribuição energética. À taxa máxima de formação de iões, corresponde um valor médio de energia cinética. Para essa energia cinética, o tempo de voo do ião corresponde ao máximo da intensidade. Se a distribuição de energia for simétrica, o pico terá também um perfil simétrico e vice-versa. Dentro da distribuição energética pode considerar-se também o efeito de *turn around*, isto é, a diferença de tempo de voo que surge quando fragmentos de mesma razão m/q têm velocidades iniciais com diferentes

sentidos. Nesse caso, a tendência é que se formem picos com "caudas" para maiores massas (maiores tempos de voo). A correcção da primeira componente pode ser parcialmente conseguida com a implementação de um espectrómetro de tempo de voo do tipo reflectrão, aumentando a resolução total do aparelho. A segunda é reduzida aplicando potenciais de extracção elevados [9].

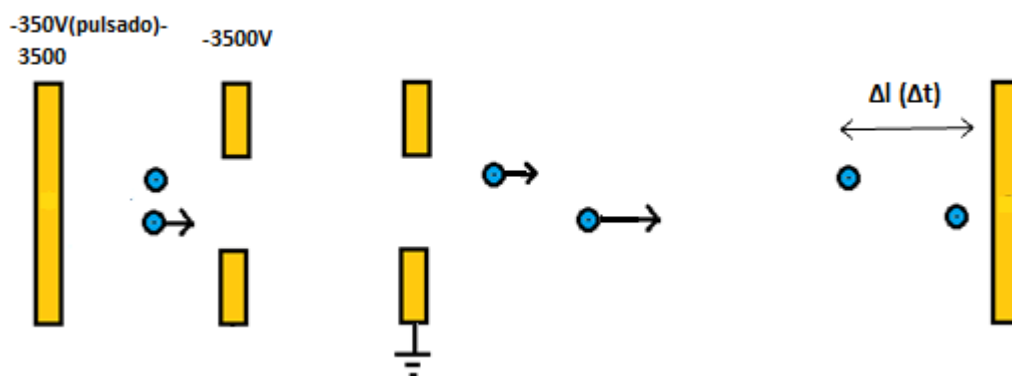


Figura 2.3: Representação das diferenças de tempo de voo para íões com mesma razão m/q , devido à distribuição energética inicial.

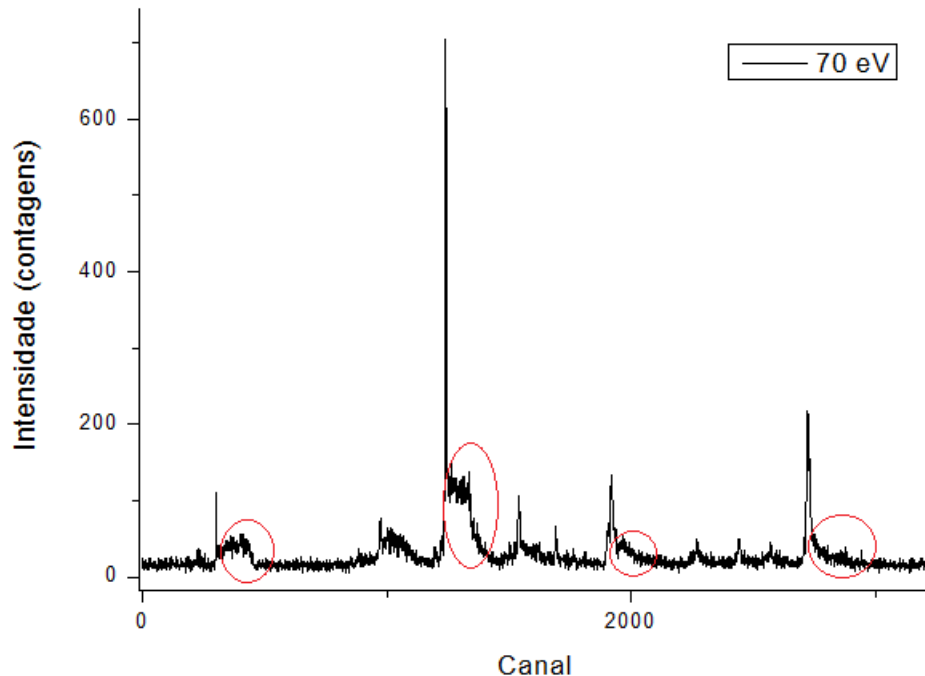


Figura 2.4: Espectro de tempo de voo de íões negativos para colisões entre potássio e adenina a 70 eV no referencial do laboratório, conforme obtido. A vermelho estão evidenciadas as "caudas" que surgem devido ao efeito de *turn around*. A curva de calibração tempo de voo-massa é dada por $m = 0,03694 - 0,00216 \cdot \text{Canal} + 1,88453 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Canal}^2$.

2.2 Espectrômetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão

O reflectrão é composto por ários eléctrodos cilíndricos, com aberturas concêntricas, aos quais é aplicado um potencial eléctrico com o intuito de desacelerar e inverter a direcção do movimento dos iões. Portanto, nesta zona, a distância percorrida e consequentemente o tempo de voo das partículas mais energéticas é maior ($\propto \sqrt{U}$). Diferentes intensidades de campos eléctricos podem ser aplicadas em ários estágios. Assim o reflectrão de um estágio (simples) contempla apenas uma intensidade de campo eléctrico, o de duplo estágio duas e assim sucessivamente. A variação do tempo de voo causada pelas distribuições energética pode ser escrita numa série de potências em função da distribuição energética, dU e das variações de tempo de voo de n -ésima ordem em energia (conhecidas por aberrações cromáticas), $(\frac{\partial t^n}{\partial U^n})$ [10]:

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial U}\right)dU + \left(\frac{\partial^2 t}{\partial U^2}\right)dU^2 + \dots \quad (2.7)$$

A capacidade do espectrómetro focar em energia até à n -ésima ordem implica $\frac{\partial^n t}{\partial U^n} = 0$. Para isso é necessário que o reflectrão seja composto por n estágios [10].

2.2.1 Espectrômetro de massa do tipo de voo reflectrão de estágio simples

O espectrómetro de massa do tipo tempo de voo com reflectrão de estágio simples consegue focar em energia até à primeira ordem na zona livre de campo e na zona de reflexão, embora não o consiga na zona de aceleração. O campo eléctrico aplicado nesse troço deve ser elevado para que a distribuição energética dos iões seja desprezável em comparação com a energia média adquirida, $\Delta U \ll U_{med}$. O plano focal é colocado à saída da zona de aceleração. Já na zona livre de campo, um par de placas deflectoras aplicam um potencial aos iões, de modo a que o seu percurso não seja completamente paralelo ao eixo do aparelho. Estes sofrem um alargamento, seguindo os mais energéticos na frente e os menos energéticos atrás. Quando entram no reflectrão esse alargamento começa a diminuir, acabando idealmente por se anular no ponto de inversão. Seguidamente os iões menos energéticos ganham avanço sobre os mais energéticos até à saída do reflectrão. Novamente na zona livre de campo, os iões com maior energia ão gradualmente encurtando a distância para os restantes, até que no detector, a largura do grupo é similar à do plano focal. A proximidade do plano focal da zona de aceleração e as elevadas intensidades de campos eléctricos aí aplicados produzem uma largura $\Delta l_1 = L_f \sqrt{\frac{\Delta U}{U}}$ reduzida, em que L_f é a largura de um conjunto de iões com mesma massa no plano focal [11].

Short e Todd [12] fazem referência a uma expressão para o tempo de voo proposta por Karataev:

$$t_{voo} = CF(k) \quad (2.8)$$

em que $C = \sqrt{\frac{m}{2qV_a}}$ é o inverso da velocidade na zona livre de campo quando o ião é formado sem energia cinética, $F(k) = \frac{D}{\sqrt{k}} + \frac{4V_a}{E_r} \sqrt{k}$ são as distâncias percorridas na

zona livre de campo e no reflectrão onde $k = \frac{qV}{qV_a} = \frac{U_0+U_a}{U_a} \geq 1$ é um factor que traduz a quantidade energética de um ião [12]. Neste formalismo, consideram-se que todos os iões possuem uma velocidade constante embora percorram distâncias diferentes consoante a energia com que se formam. Portanto, $F(k)$ estabelece a distância efectiva percorrida por um ião que se forme com uma energia U . Para determinar o potencial a aplicar no reflectrão utiliza-se a condição de focagem de primeira ordem $(\frac{\partial t}{\partial U})|_{U_0}=0$, o que implica $E_r = \frac{4V_a}{D}$, onde D é a distância percorrida na zona livre de campo.

2.2.2 Espectrómetro de massa do tipo de voo reflectrão de duplo estágio

Este tipo de espectrómetro foi desenvolvido por Mamyrin *et al.* em 1972 [11]. O reflectrão é composto por um estágio de desaceleração e outro de reflexão, permitindo a correcção de aberrações até à segunda ordem. Para tal é necessário que $\frac{2}{3}V_{med} < V_d < V_{med}$, em que V_{med} é a tensão média associada à energia cinética média $U_{med}=0,5(U_{max}+U_{min})$ dos iões. Potenciais de desaceleração com intensidades inferiores a $2/3V_{med}$ não permitem anular as aberrações de segunda ordem. No intervalo $\frac{2}{3}V_{med} < V_d < V_{med}$ existem infinitas possibilidades para a combinação de campos eléctricos de desaceleração e reflexão [10]. A melhor delas é determinada pela resolução obtida. Mamyrin *et al.* obtiveram os melhores resultados com uma geometria envolvendo os seguintes parâmetros [11]:

- $V_d = 0,7V_{med}$
- $V_r = 0,45V_{med}$
- $d_d = 0,008D$
- $d_r = 0,06D$

onde V_d é a diferença de potencial na zona de desaceleração, V_r é a diferença de potencial na zona de reflexão, d_d é o comprimento da zona de desaceleração e d_r é o comprimento da zona de reflexão. À semelhança do que acontece com o reflectrão de estágio simples, o de duplo estágio não permite corrigir os alargamentos temporais que surgem na zona de aceleração e extracção. Permite no entanto, uma focagem em energia até à segunda ordem na zona livre de campo e no reflectrão.

Em 1994 Short e Todd [12] propuseram uma alteração na geometria do reflectrão de duplo estágio para espectrómetros com campos eléctricos de extracção baixos. A alteração consistiu em bloquear a entrada de iões na zona de reflexão cuja energia cinética inicial seja nula. A distância efectiva percorrida pelos iões, contempla as quatro zonas atravessadas [12]:

$$F(k) = \frac{2U_a}{E_a}(\sqrt{k} - \sqrt{k-1}) + \frac{D}{\sqrt{k}} + \frac{4U_a}{E_d}(\sqrt{k} - \sqrt{k-1}) + \frac{4U_a}{E_r}\sqrt{k-1} \quad (2.9)$$

Os termos à direita da igualdade correspondem à distância efectiva percorrida na zona de aceleração, na zona livre de campo, na zona de desaceleração e na zona de reflexão,

respectivamente. Facilmente se demonstra que multiplicando C pela distância efectiva percorrida na zona de aceleração (equação 2.9) obtém-se uma expressão idêntica a 2.3. Aplicando esta expressão à condição de focagem de primeira ordem, os campos eléctricos a aplicar no reflectrão devem ser $E_d = \frac{4U_a}{D-2X_a}$ e $E_r = \frac{E_d}{1 + \frac{E_d}{2E_a}}$.

Após atravessarem a zona do reflectrão, os iões sofrem uma dispersão transversal (a), que aumenta com o aumento da distribuição energética ($U_{max}-U_{min}$) e com a tangente do ângulo com que os iões incidem no reflectrão α . A dispersão pode ser expressa por uma equação em termos do potencial eléctrico na zona de reflexão (E_r), do potencial eléctrico na zona de desaceleração (V_d), dos potenciais eléctricos associados à energia cinética máxima e mínima dos iões (V_{max} , V_{min}) e do ângulo de incidência no reflectrão (α) [11]:

$$a = 4tg\alpha \frac{\sqrt{V_{max} - V_d} - \sqrt{V_{min} - V_d}}{V_r} d_r \quad (2.10)$$

A figura 2.5 representa o efeito de dispersão transversal que os iões sofrem após atravessarem o reflectrão. Os iões com maior energia cinética percorrem uma maior distância dentro do reflectrão e no final, ficam mais distantes do seu eixo de simetria.

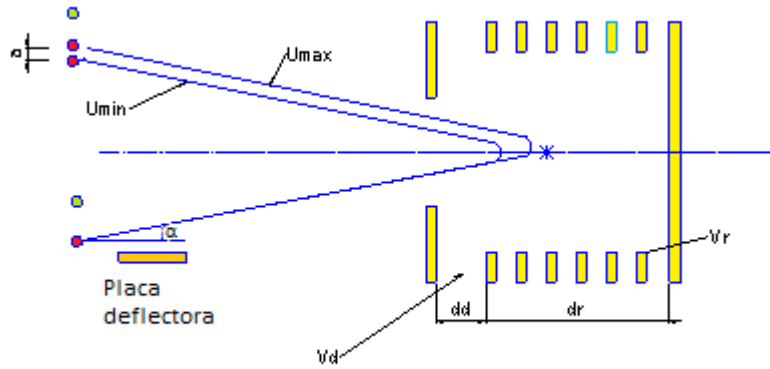


Figura 2.5: Esquema do reflectrão de duplo estágio. α é o ângulo de entrada no reflectrão; a a dispersão dos iões; d_d o comprimento da zona de desaceleração; d_r o comprimento da zona de reflexão; V_d a diferença de potencial aplicada na zona de desaceleração; V_r a diferença de potencial aplicada na zona de reflexão.

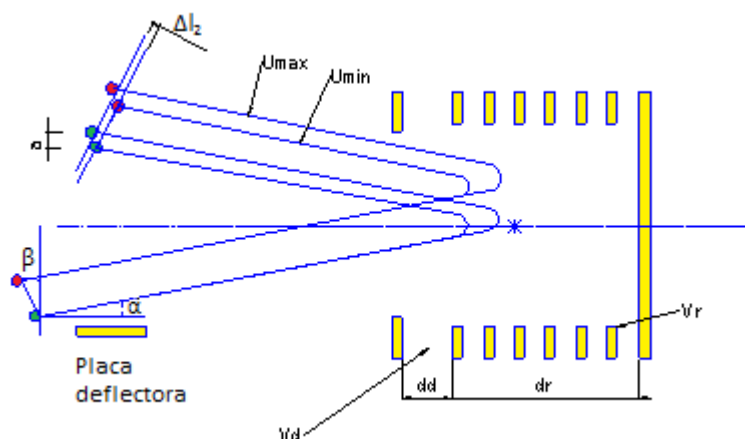


Figura 2.6: Efeito da dispersão longitudinal no grupo de íons devido à falta de perpendicularidade ($\beta \neq 0$) com o eixo principal.

Na prática é difícil ter um grupo de íons completamente perpendicular ao eixo principal do aparelho, como o representado na figura 2.5. Um pequeno desvio a essa perpendicularidade, β , induz um alargamento longitudinal $\Delta l_2 = a \sin \beta$ que contribui para a diminuição da resolução do espectrômetro. Na figura 2.6 está esquematizado o efeito de dispersão transversal e longitudinal que os íons sofrem devido à passagem pelo reflectrão. As partículas seguem depois em direcção ao detector que deve ser do tipo prato microcanal, devido à dispersão transversal.

Características do reflectrão a instalar

Na figura 3.1 está representado um esquema simples do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão, da Kore Technology, a instalar no aparelho de feixes moleculares cruzados para estudo de formação de iões negativos em colisões átomo-molécula.

A zona de extracção tem um diâmetro de 70 mm e uma altura de 10 mm. Os iões formados na colisão potássio-molécula são extraídos através de uma diferença de potencial de ± 400 V, podendo extraír-se iões positivos ou negativos. A duração e amplitude do impulso podem ser seleccionados por potenciómetros existentes no painel da unidade de controlo. A activação do pulso é conseguida através da distribuição de um *trigger* de 5 V à unidade de controlo. Este procedimento é idêntico ao que já se verifica com o actual espectrómetro linear. A unidade tem ainda um terceiro gerador para operar a fonte de feixe primário em modo pulsado. A tensão máxima atingida por este gerador de impulsos é de 400 V. O atraso temporal entre o pulsar da fonte de feixe primário e a extracção dos iões é controlado por um gerador da AIM-TTI Instruments TG2511A, com passos reguláveis de 10 ns.

A coluna de tempo de voo é bombeada diferencialmente. O bombeamento diferencial é empregue quando se pretende trabalhar com grandes diferenças de pressão entre duas zonas. Podendo a pressão de trabalho atingir valores na ordem do 10^{-5} mbar é necessário garantir que a zona do reflectrão e do detector se mantêm a uma pressão inferior a 10^{-7} mbar. O bombeamento diferencial é conseguido através de um orifício com 1 mm de diâmetro à entrada do tubo. Uma vez que os iões necessitam de atravessar esse pequeno orifício, existe um 1º sistema de lentes electrostáticas.

Já na zona de alto vácuo, existe um 2º sistema de lentes electrostáticas para focar novamente os iões, minimizando as perdas por colisão com o tubo. As placas deflectoras proporcionam uma entrada dos iões no reflectrão com o ângulo desejado. O corpo do reflectrão é composto por uma zona livre de campo e pelas zonas de desaceleração e reflexão. O eléctrodo de entrada da zona de desaceleração está ao mesmo potencial que a

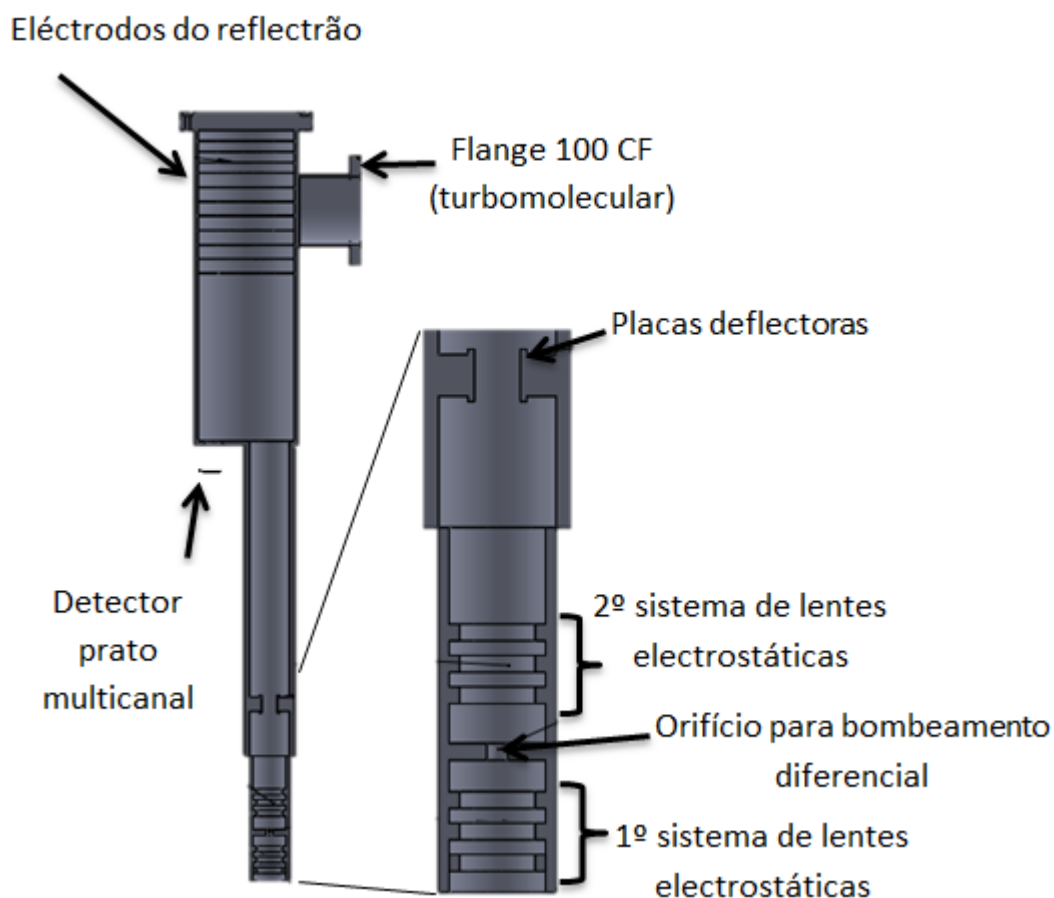


Figura 3.1: Esquema do reflectrão. Ampliado estão os sistemas de lentes electrostáticas e o orifício para bombeamento diferencial.

zona livre de campo e contém uma malha de aço inoxidável de 0,5 mm de espaçamento e 90% de transmissão. Existe um segundo prato com malha, sensivelmente a meio do reflectrão, ligado a um conector de alta tensão. A diferença de potencial na zona de desaceleração permite ajustar a simetria dos picos e a resolução em massa. No fim da zona de reflexão existe um eléctrodo alimentado também por um conector de alta tensão. Normalmente, a tensão aplicada neste eléctrodo é igual à tensão associada à energia de voo dos iões. As diferenças de potencial são distribuídas pelos vários eléctrodos através de um sistema resistivo. O bombeamento do corpo do reflectrão tal como maior parte do tubo fica a cargo de uma bomba turbomolecular da Pfeifer, modelo Hipace 300 (velocidade de bombeamento 300 l/s), ligada a uma bomba rotatória. O detector é do tipo prato microcanal (chevron), com um diâmetro de 25 mm. Está montado numa flange CF e ligado por um conector a um pré-amplificador que amplifica o sinal de saída, e a uma fonte de tensão presente na unidade de controlo que permite polarizá-lo. O ganho do detector dependerá da diferença de potencial que lhe é aplicada. Um TDC (*Time to Digital Converter*) é usado para determinar o tempo de voo dos iões. Uma porta lógica "ou" é

primeiro activada por um *trigger*, neste caso o impulso de extracção e depois pela chegada do ião ao detector. Quando a saída desta porta for alta, o valor do TDC é convertido e enviado por usb para o computador. A resolução do TDC é de 0,25 ns, bastante inferior à de 8 ns que é utilizada actualmente. A resolução traduz o tempo mínimo necessário para identificar dois acontecimentos consecutivos. Quanto menor for este valor, melhor se consegue definir temporalmente (em massa) a estrutura dos picos.

É disponibilizado *software* onde é possível especificar os parâmetros de aquisição. O programa consegue ainda converter a escala dos tempos de voo numa escala de massa linear, conservando as contagens totais do espectro original.

O espectrómetro assentará sobre a câmara de colisões, que possui uma falange com 255 mm (medida não standard). Como a falange do reflectrão é uma 150 CF, adicionalmente foi produzido um adaptador de redução (*Adaptador 150 OD CF to customers special flange* na figura 3.2). Os 270 mm que vão da base até ao adaptador foram medidos por forma a que a zona de extracção fique no centro da câmara de colisões. O reflectrão possui ainda um sistema de tubos em traqueia com o propósito de fazer um ajuste fino do posicionamento da zona de extracção relativamente ao centro geométrico da câmara de colisões, onde ocorre a interacção dos feixes (*Adjuster 80 mm +/- 20 mm +/- 5 deg*, figura 3.2).

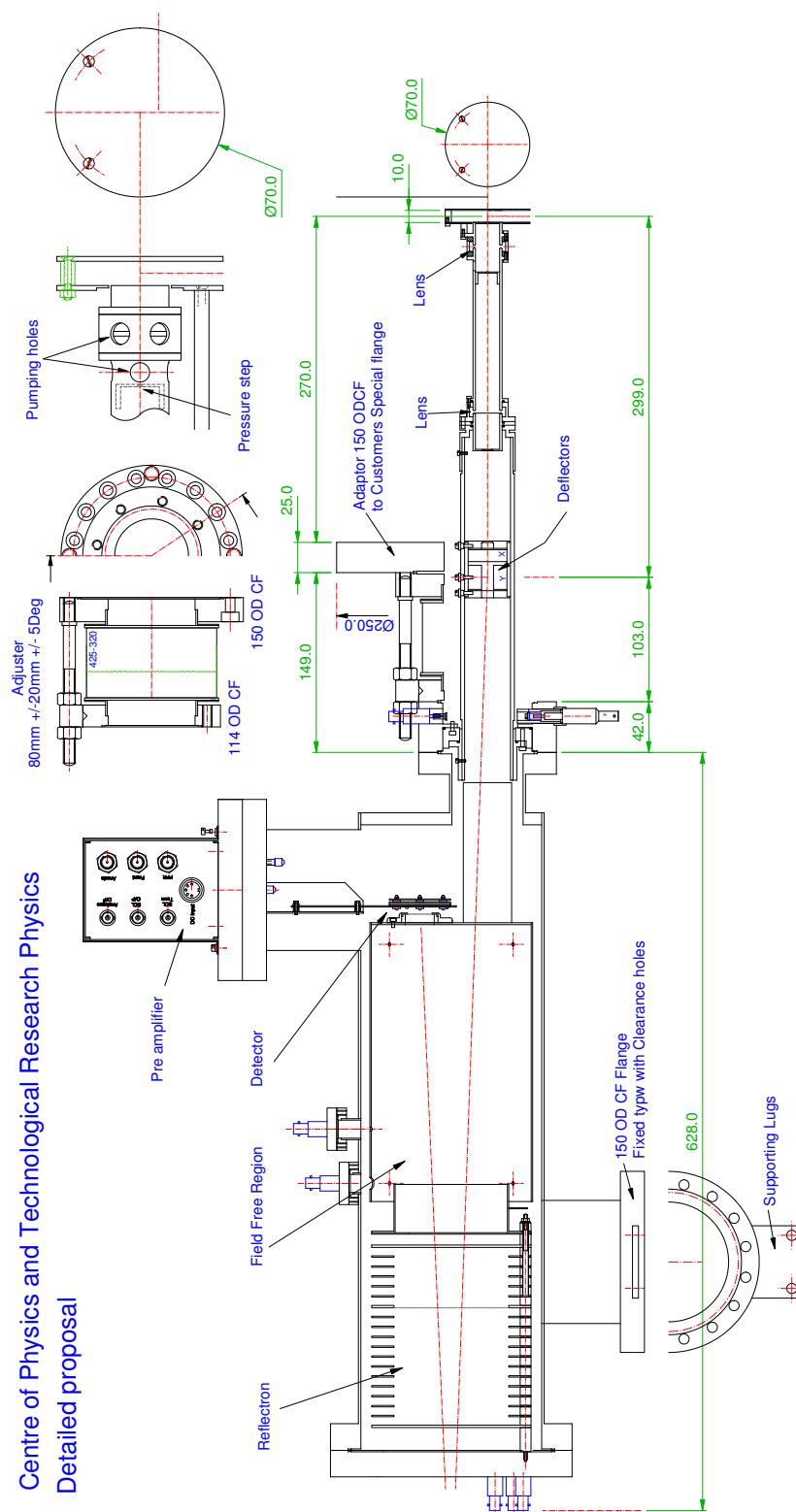


Figura 3.2: Esquema do reflectrão a instalar. Valores apresentados em mm. Adaptado de Kore Technology Q1821 Time of Flight mass spectrometer components.

Descrição do aparelho de feixes cruzados

O aparelho de feixes cruzados, onde será instalado o espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão, é constituído por duas câmaras de alto vácuo: uma onde é produzido um feixe neutro de potássio hipertérmico, composto por uma fonte iónica de potássio, um forno de potássio, uma câmara de troca de carga e um par de placas deflectoras; na outra onde ocorrem os processos de troca de carga entre átomo-molécula e a análise em massa dos fragmentos por tempo de voo, composto por um detector Langmuir-Taylor, um forno de sublimação de moléculas e o espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear, descrito no capítulo 2. Os diversos componentes, tal como a sua disposição estão representados esquematicamente na figura 4.1.

Uma vez que os átomos de potássio neutros não são susceptíveis de ser acelerados por tensões eléctricas, a produção do feixe primário envolve várias etapas. A primeira passa por produzir um feixe catiónico de potássio hipertérmico (acelerado, com uma energia superior à energia térmica). A segunda é neutralizá-lo. Para isso, faz-se passar uma corrente na ordem de alguns Ampère numa fonte iónica de potássio, que liberta por efeito termoiónico iões K^+ . Aplicando uma diferença de potencial entre a fonte e a câmara de troca de carga, é possível fornecer a energia cinética pretendida ao feixe. Simultaneamente, um par de resistências aquece o forno de potássio. O vapor difunde para a câmara de troca de carga, cedendo um electrão aos catiões hipertérmicos de potássio [14] por interacção com estes. Designa-se este processo por troca de carga ressonante. À saída da câmara de troca de carga existe um sistema de placas deflectoras, nas quais se aplica uma diferença de potencial de forma a extrair do feixe primário, todos os catiões de potássio que possam interferir no feixe. Ligando uma das placas a um electrómetro, é possível medir a corrente de potássio K^+ . Uma imagem do interior da câmara de troca de carga é apresentada na figura 4.2. onde se pode ver: 1) o suporte da fonte iónica de potássio; 2) o forno de potássio; 3) a câmara de troca de carga; 4) as placas deflectoras.

A separação das câmaras é feita por meio de uma válvula inter-câmaras. O detector de

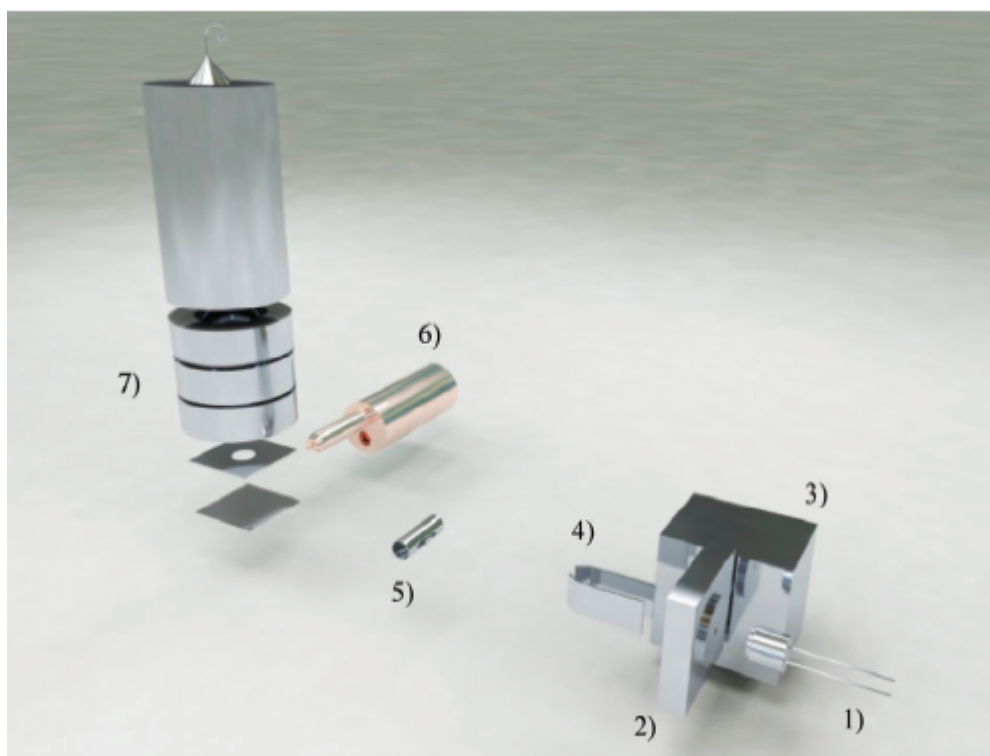


Figura 4.1: Esquema do aparelho de feixes cruzados: 1) Pastilha de potássio; 2) Câmara troca de carga; 3) Forno de potássio; 4) Placas deflectoras; 5) Detector Langmuir-Taylor; 6) Forno de sublimação de moléculas; 7) Espectrômetro de massa de tempo de voo linear. [13]

Langmuir-Taylor permite monitorizar a corrente de feixe neutro. Funciona por ionização em superfície num filamento de irídio [15]. No aparelho é possível estudar processos de transferência de electrão em fase gasosa de amostras em estado sólido, líquido e gasoso. A amostra em estado sólido é colocada dentro do forno de moléculas, que é aquecido por meio radiativo. Após sublimação, o feixe molecular sai directamente para a zona de extracção do tempo de voo através de uma fenda que existe no capilar de 1 mm de diâmetro. Os dois feixes cruzam ortogonalmente e os fragmentos aniónicos produzidos são depois extraídos na perpendicular, separados em massa e detectados.

Tanto as amostras líquidas como gasosas podem ser inseridas no sistema através de uma linha de introdução de amostras, exterior ao aparelho. Esta linha é bombeada por uma bomba rotatória. Amostras em estado líquido, com pressões de vapor superiores à pressão de vácuo primário da linha, passam ao estado gasoso, difundindo para a câmara de colisões. Uma válvula abre/corta o acesso entre a linha de amostras e a câmara de colisões, enquanto que uma válvula de safira permite controlar o fluxo do feixe molecular, que deve ser constante.

De forma a garantir uma colisão binária, é necessário que o sistema se encontre em alto vácuo: o livre percurso médio tem de ser da ordem de alguns metros. O vácuo primário nas câmaras é assegurado por uma bomba rotatória de dois estágios, com um valor final de

$2 \cdot 10^{-2}$ mbar. O alto vácuo fica a cargo de duas bombas difusoras, onde é possível atingir uma pressão base de $1 \cdot 10^{-6}$ mbar na câmara de potássio e $2 \cdot 10^{-7}$ mbar na câmara de colisões. Tipicamente a pressão de trabalho na câmara de colisões após admissão de amostra pode atingir os $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Adicionalmente, uma bomba turbomolecular bombeia toda a coluna do tempo de voo. Os medidores de pressão são do tipo pirani (vácuo primário) e penning (alto vácuo).

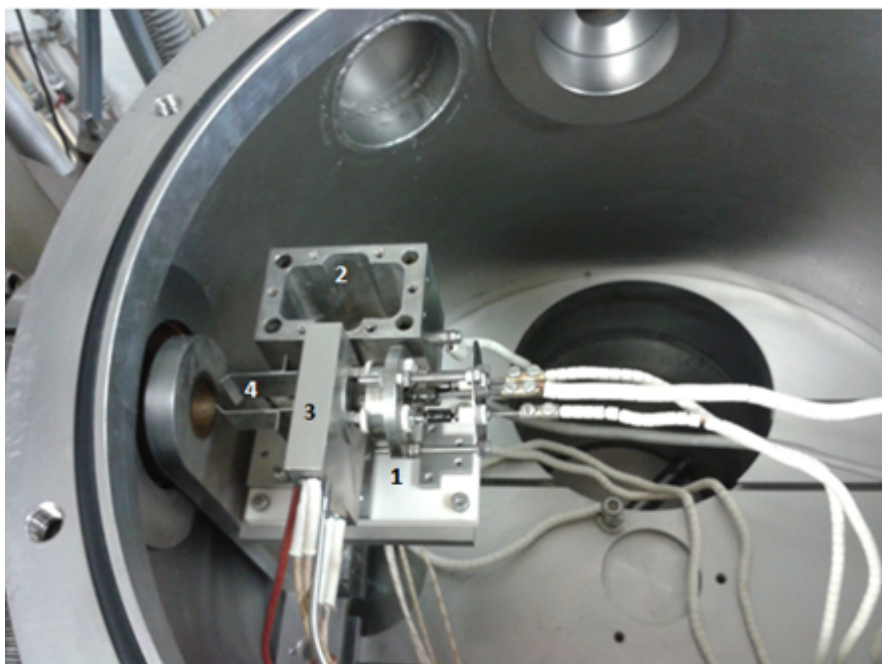


Figura 4.2: Fotografia do interior da câmara de potássio: 1) Fonte iônica de potássio; 2) Forno de potássio; 3) Câmara de troca de carga; 4) Placas deflectoras.

Teoria da densidade do funcional em simulação electrónica e metodologia de simulação

A teoria da densidade do funcional (*Density functional theory, DFT*) surge nos anos 60 e tem vindo a ser desenvolvida até aos dias de hoje. A sua grande vantagem sobre os método Hartree-Fock é a inclusão de correlação electrónica, à custa de reduzido acréscimo no tempo de computação. Esta teoria assenta no facto de que as propriedades do sistema em estudo podem ser determinadas através de funções de funções (funcionais), nomeadamente da densidade electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. Hohenberg e Kohn [16] demonstraram que a densidade electrónica que descreve o estado fundamental de um sistema não degenerado é única e que qualquer potencial $v(\mathbf{r})$ externo ao sistema (por exemplo a interacção dos núcleos atómicos com os electrões) é também um funcional da densidade. Como o potencial externo define o hamiltoniano do sistema, então o estado fundamental também é um funcional da densidade. A energia de Kohn-Sham do estado fundamental, de um sistema de referência, isto é sem interacção electrónica (na aproximação de núcleos fixos de Born-Oppenheimer [17]), E_{KS} , contém a energia cinética (T), a energia potencial núcleo-electrão (V_{ne}) e a energia potencial electrão-electrão (V_{ee}) [16], [18]:

$$E_{KS} = T + V_{ne} + V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5.1)$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ são orbitais de Kohn-Sham de um electrão. O desafio do método é a determinação de um funcional de troca-correlação para um sistema real (considerando interacção electrónica), $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ [16], [18], que possibilite a contabilização de interacções quânticas entre electrões (não considerada na equação 5.1) e que retorne as propriedades do sistema de forma mais precisa possível:

$$E_{KS} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.2)$$

O terceiro termo do lado direito advém da interacção clássica de Coulomb (repulsão entre os electrões devido à sua carga). As orbitais de Kohn-Sham terão de satisfazer o hamiltoniano de uma partícula:

$$\hat{h}_i \phi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

em que o potencial eficaz, $v_{ef}(\mathbf{r})$, representa o potencial em que se move cada um dos electrões, assumindo a forma:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{KS}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (5.4)$$

v_{xc} é o potencial de troca-correlação. A densidade electrónica pode ser obtida pela soma dos quadrados dos módulos:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (5.5)$$

Kohn e Sham consideraram no seu formalismo que as densidades dos estados fundamentais no sistema com e sem interacção seriam as mesmas.

Antes de prosseguir, é bom notar que a densidade depende de $\phi_i(\mathbf{r})$. Esta por sua vez, depende do potencial eficaz, que depende da densidade (e portanto de $\phi_i(\mathbf{r})$) no termo de Coulomb e no potencial troca-correlação. O problema tem de ser resolvido de forma iterativa (auto-consistente) até que a convergência seja atingida (normalmente um máximo para a variação de energia entre duas iterações consecutivas).

Os funcionais de troca-correlação têm sido desenvolvidos com base em princípios e restrições físicas. Porém as expressões analíticas envolvem constantemente coeficientes que têm de ser otimizados por minimização do erro absoluto médio de propriedades conhecidas (energias de atomização, energia de ionização, afinidades electrónicas, barreiras de potencial,...) de um conjunto de moléculas. Normalmente são divididos nas duas componentes, $E_{XC} = E_X + E_C$. A energia de troca surge da impossibilidade de distinguir dois electrões e da anti-simetrização da função de onda devido ao princípio de exclusão de Pauli: dois electrões com mesmo conjunto de números quânticos não podem ocupar a mesma zona espacial. Portanto em torno de uma densidade electrónica com determinado spin (originada por um electrão), cria-se uma zona com ausência de densidade electrónica de mesmo spin (ausência de outro electrão de mesmo spin na proximidade do primeiro), denominada por lacuna de Fermi. O efeito é de uma diminuição da repulsão de Coulomb comparativamente a um sistema sem efeito de troca. A correlação traduz o comportamento dependente dos electrões: a existência de uma densidade electrónica num determinado volume do espaço, vai influenciar o comportamento das restantes densidades associadas

aos restantes electrões. A troca introduz também uma correlação de longa distância, associada a electrões do mesmo spin (*left-right correlation*). A correlação existente entre electrões de spin oposto é denominada de curta distância, já que estes podem localizar-se numa mesma zona espacial, sem violar o princípio de exclusão de Pauli. Melhoramentos ao funcional têm sido efectuados de acordo com a "escada de Jacob". Cada patamar desta escada acrescenta uma nova dependência ao funcional de troca-correlação. Os diferentes patamares desta "escada" estão representados na figura 5.1. Facilmente se percebe que à medida que subimos nos patamares, mais termos precisam de ser calculados, o que se traduz num acréscimo no tempo de cálculo. Na aproximação local da densidade (*Local Density Approximation, LDA*), a energia de troca, E_X , e de correlação, E_C , podem ser expressas em função da densidade electrónica local, $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.6)$$

$$E_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.7)$$

onde ϵ_x e ϵ_c são a densidade de energia de troca e correlação respectivamente, dependentes apenas da densidade electrónica e as quais podem ser simuladas por alguns métodos, entre eles, Monte Carlo e aproximação de fase variável (*Random Phase Approximation*, ver por exemplo [19]).

Consoante o sistema e propriedades em causa, a aproximação local da densidade pode dar resultados satisfatórios ou não. Por exemplo, é uma aproximação que funciona bem na previsão de constantes de rede e coeficiente de compressibilidade em estado sólido, onde o número de átomos que compõem o sistema é elevado e as distâncias entre cada um são idênticas, não havendo portanto grandes variações de densidade [20]. Porém para determinar propriedades atómicas e moleculares, onde predominam variações de densidade, por exemplo em dissociações de ligações, esta aproximação pode diferir significativamente dos valores experimentais. Para corrigir este defeito da aproximação local da densidade podem-se incluir nos funcionais: os gradientes da densidade, na aproximação generalizada do gradiente (*Generalized Gradient Approximation, GGA*) como por exemplo o funcional BLYP (troca de Becke88 e correlação de Lee-Yang e Parr) [21]–[23] que mostra energias de dissociação satisfatórias em pequenas moléculas neutras [24], o funcional PWPW91 [25], [26] (troca e correlação de Perdew-Wang) e PBE (troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof) [27]; a energia de troca exacta (funcionais híbridos), sendo o mais conhecido o B3LYP (funcional híbrido de 3 parâmetros com troca de Becke88 e correlação de Lee Yang e Parr) [28], [29], sendo bastante apropriado para termoquímica, o funcional PBE1PBE/PBE0 (funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof de 1 parâmetro) ou o mPW1PW (funcional de troca e correlação de Perdew-Wang modificado de 1 parâmetro) [25]; a densidade de energia cinética, destacando o funcional TPSS [30], [31] para geometrias e energias de dissociação de átomos de hidrogénio e o BMK (*Boese*

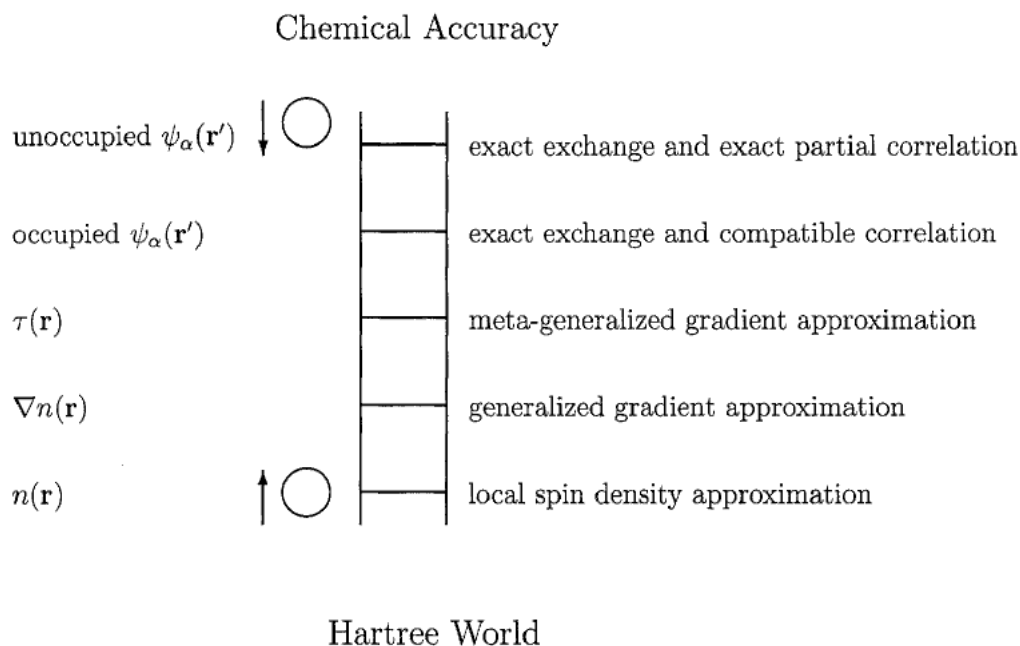


Figura 5.1: "Escada de Jacob"[26].

and Martin for Kinetics)[32] para estados de transição; a variação da percentagem de troca exacta (HF) e local (DFT) para correcções a longa distância, CAM-B3LYP (*Coulomb attenuated method*) [33], wB97X [34] ou LC-wPBE [35], especializados em estados de transferência de carga e ligações de hidrogénio; e uma percentagem de correlação dinâmica via teoria de perturbação (funcionais duplo-híbridos), por exemplo, B2PLYP (*Becke88 exchange and Lee, Yang and Parr correlation functionals with second order perturbation correction*) [36].

O objectivo da simulação dos estados electrónicos da adenina concentra-se na atribuição de um possível caminho de fragmentação que origine a formação de CN^- após a captura de um electrão, um dos principais fragmentos obtidos nos espectros de massa de tempo de voo, como se poderá ver no capítulo 6. Este estudo foi realizado através do software Gaussian09 [37], que permite ao utilizador estudar as propriedades de moléculas. Os funcionais usados foram o BLYP, o B3LYP e o CAM-B3LYP, com as bases de Pople [38]. A figura 5.2, mostra que o momento dipolar da adenina neutra tem a direcção do carbono 8 e uma intensidade que ronda os 2,5 Debye. Sabe-se que com este valor é possível transferir o electrão para estados de valência da molécula, partindo de estados ligados dipolares. Por outras palavras, o electrão pode ser capturado a grandes distâncias da molécula, transitando posteriormente para a sua proximidade, mesmo a muito baixas energias (entre dezenas a centenas de meV), através de um processo de transferência intramolecular. Na simulação seguiram-se os seguintes passos:

1. Determinaram-se as estruturas neutras e aniónicas optimizadas e energias de Gibbs com as bases 6-311+G(d,p) e 6-311++G(df,pd), respectivamente. Para as energias

de Gibbs e entalpias, foi considerada uma temperatura de 500 K, que corresponde aproximadamente à temperatura experimental de sublimação. Através da subtracção da energia da molécula neutra e da molécula aniónica obtém-se a afinidade electrónica adiabática. Um valor positivo indica que o anião molecular é estável e um valor negativo o contrário. Calculou-se também a distribuição de carga e spin com a *keyword* nboread [39] e a base 6-311++G(df,pd).

2. Obtenção das curvas de energia potencial envolvendo a distensão de todos os hidrogénios e do C8N9 do anel de 5 átomos, em estado aniónico. Para traçar estas curvas é necessário compreender se a descrição da molécula de adenina deve ser feita com base no "congelamento" dos graus internos, ou se por outro lado, devem ser relaxados. Para isso compara-se o tempo de colisão do potássio com a adenina a 30 eV e o tempo de vibração de um modo com 2000 cm^{-1} , que é aproximadamente o valor médio obtido com o funcional B3LYP. Uma vez que a afinidade electrónica adiabática da adenina obtida com o funcional B3LYP é de -0,25 eV, o valor do raio de cruzamento, R_c , entre os estados covalentes e iónicos de mais baixa energia no processo de transferência de electrão é obtido a partir de:

$$R_c = \frac{14,41 * 10^{-10}}{4,34 - AEA} = 3,14 * 10^{-10} \text{ m} \quad (5.8)$$

em que 4,34 eV é energia de ionização do átomo de potássio. O raio de cruzamento representa a distância entre potássio-adenina para a qual pode ocorrer transferência do electrão. A formação do ião CN^- só é observada a partir de 30 eV de feixe, 20,9 eV de energia disponível para a colisão. A energia disponível para a colisão, E_{col} , foi obtida por:

$$E_{col} = 0,9 \frac{M_m}{M_m + M_k} E_{feixe} \quad (5.9)$$

onde M_m é a massa da molécula alvo (adenina, 135 u), M_K é a massa do potássio (39 u) e E_{feixe} é a energia do feixe de potássio e 0,9 um factor de eficiência do aparelho. A velocidade relativa, v_r , depende da energia de colisão e da massa reduzida do sistema, $\mu = \frac{M_m \cdot M_k}{M_m + M_k}$ [40]:

$$v_r = \sqrt{\frac{E_{col}}{\mu}} \quad (5.10)$$

Considerando uma energia disponível para colisão de 20,9 eV e a massa reduzida do sistema potássio-adenina, a velocidade relativa é de 8135 m/s. O tempo de colisão vem [40]:

$$t_{col} = \frac{\sqrt{2}R_c}{v_r} = \frac{3,14 * 10^{-10} \sqrt{2}}{8135} = 55 \text{ fs} \quad (5.11)$$

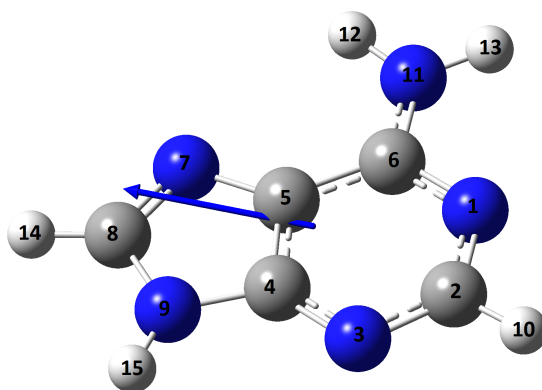


Figura 5.2: Vector momento dipolar da adenina, simulado com BLYP/6-311+G(d,p) e apontando na direcção do anel de 5 átomos. A intensidade é de 2,43 Debye com BLYP e 2,45 Debye com B3LYP. Os átomos de azoto estão representados a azul, os de carbono a cinzento e os de hidrogénio a branco.

Um modo de vibração com 2000 cm^{-1} possui um período de vibração de aproximadamente, $\frac{1}{200000\text{ m}^{-1} \cdot 299792458\text{ m.s}^{-1}} = 17\text{ fs}$. Sendo o tempo de colisão superior ao tempo dos modos de vibração, é sensato considerar a relaxação dos modos internos da molécula. Para esse efeito, foi utilizada uma base 6-31+G(d) e a *keyword* `opt=modredundant`, que permite relaxar todos os graus internos da molécula excepto aqueles que se estão a estudar. Os passos para variação da distância dos átomos de H foi de $0,1\text{ Å}$ e, para os CN, de $0,15\text{ Å}$. Estas curvas permitirão identificar possíveis estados de transição, caso os haja.

3. Determinação dos estados de transição com a *keyword* `opt=TS`. Estados de transição correspondem a reacções que ocorrem antes do sistema atingir um estado final. Nas CEP são caracterizadas normalmente por uma derivada de energia nula (máximos locais). Foram também calculadas as energias de Gibbs e as frequências de vibração com a *keyword* `Freq` a uma temperatura de 500 K, com a base 6-311++G(df,pd). Uma frequência de vibração negativa é indicativa de um estado de transição. Para cada estado de transição determinado, usou-se a *keyword* `IRC` para verificar se os reagentes e productos de reacção eram os esperados.
4. A energia de dissociação é obtida a partir das diferenças das entalpias dos productos e dos reagentes. Para barreiras (estados de transição) usa-se a diferença das energias de Gibbs. Mais uma vez utilizou-se a base 6-311++G(df,pd) e uma temperatura de 500 K.

Discussão de resultados

Neste capítulo faz-se uma breve descrição do procedimento experimental e do tratamento de resultados. Depois, apresentam-se os resultados experimentais, discutindo-os com base nos cálculos teóricos e intensidades de fragmentação relativa, fazendo a comparação com processos de captura electrónica dissociativa (CED).

6.1 Procedimento experimental

A adenina sólida foi inserida no forno de sublimação de moléculas. Fez-se vácuo nas câmaras, até se atingir uma pressão de base na câmara de colisões $<10^{-6}$ mbar. Seguidamente, procedeu-se ao ciclo de aquecimento da molécula: em intervalos de 15 em 15 minutos, variaram-se as tensões das fontes de aquecimento do forno de moléculas e da câmara de colisões. É importante aquecer as paredes da câmara de colisões para evitar a condensação de molécula. A 190 °C (463 K), verificou-se num espectro de teste a 100 eV, o início do aparecimento de anião pai-H, sinal de sublimação da adenina. As medidas foram adquiridas a 8, 12, 15, 30, 70 e 100 eV, energia de colisão no referencial de laboratório. De forma a subtraír contagens resultantes da contribuição do gás residual, foram também adquiridos espectros de fundo, às mesmas energias. Uma vez que o número de contagens depende do tempo de aquisição e da corrente do feixe de potássio, os espectros de fundo e da amostra foram normalizados a estes dois parâmetros, para posterior subtracção.

A curva de calibração tempo de voo-massa foi feita a partir de um espectro de nitrometano, obtido a 100 eV de energia de colisão. Os productos aniónicos desta molécula, resultantes da transferência de electrão com átomos de potássio, são conhecidos [41]. Considerou-se ainda fragmentos provenientes de colisões com a adenina:

1. canal 300 - massa 1 (H^-);
2. canal 974 - massa 16 (O^-);

3. canal 1001 - massa 17 (OH^-);
4. canal 1241 - massa 26 (CN^-);
5. canal 1625 - massa 42 (CNO^-);
6. canal 1851 - massa 60 (CH_2NO_2^-);
7. canal 1860 - massa 61 (CH_3NO_2^-);
8. canal 2724 - massa 134 (Ad-H^-)

A expressão que permite estabelecer a relação entre canal e massa é dada por $m = 0,03694 - 0,00216 \cdot \text{Canal} + 1,88453 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Canal}^2$.

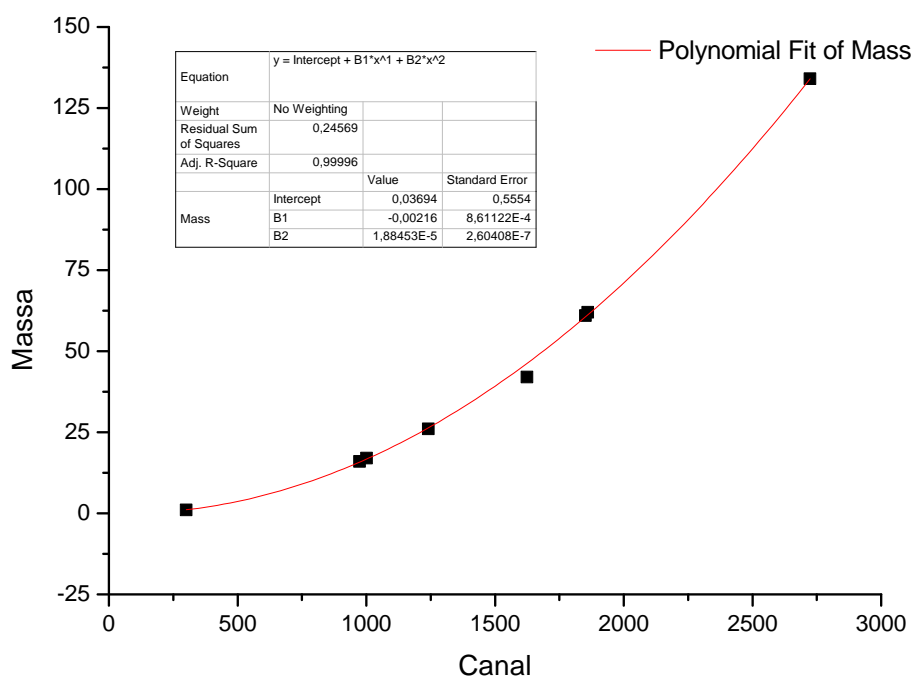
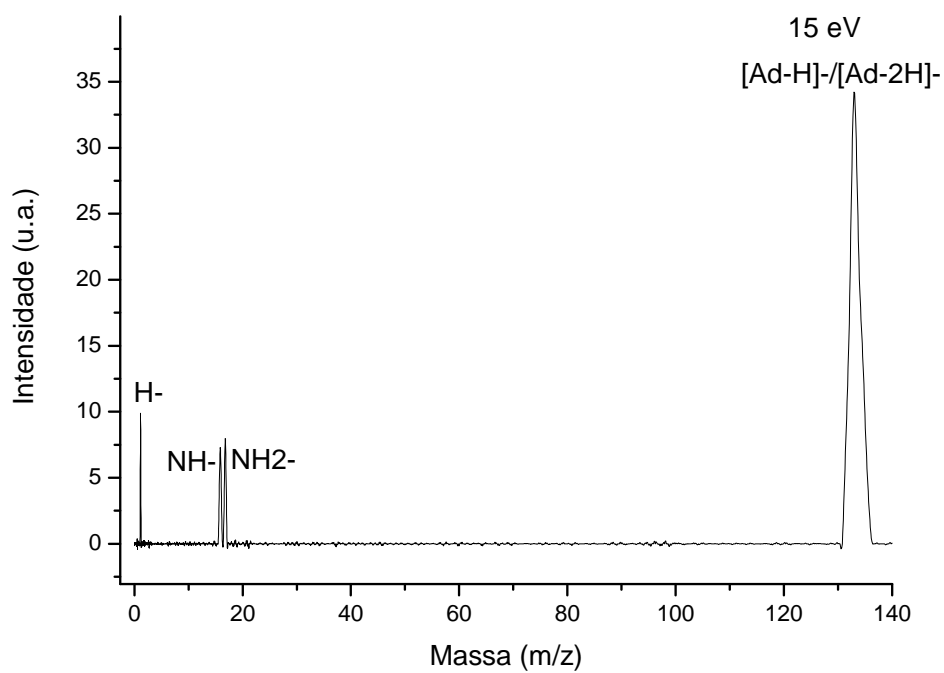
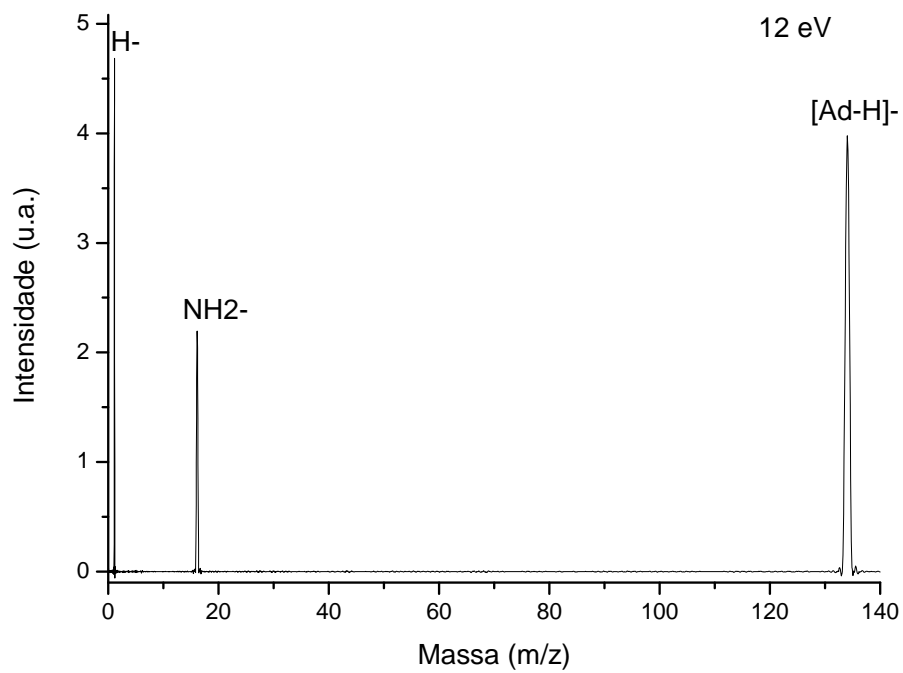


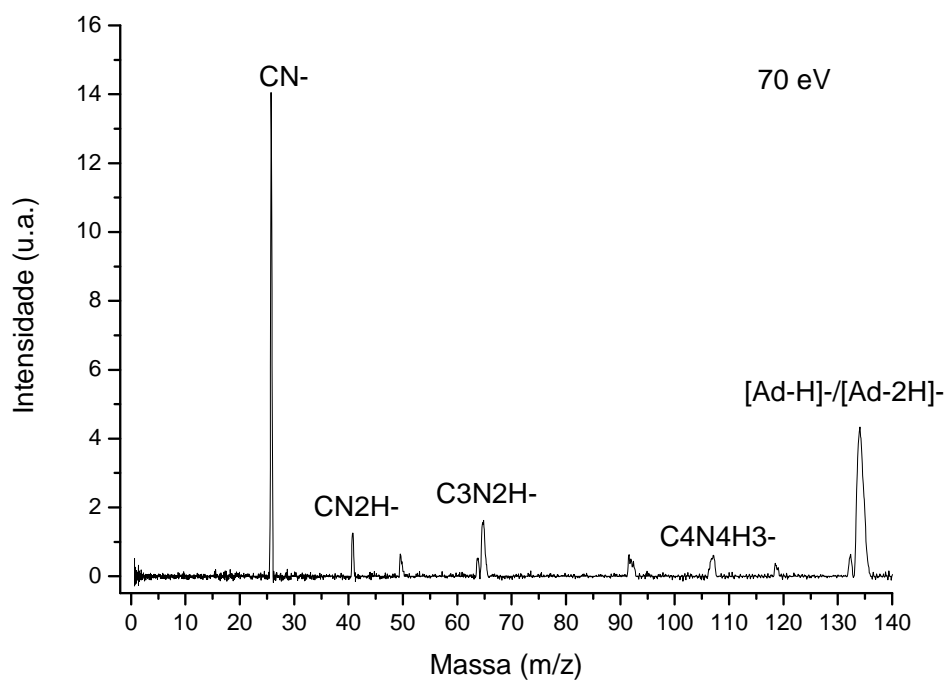
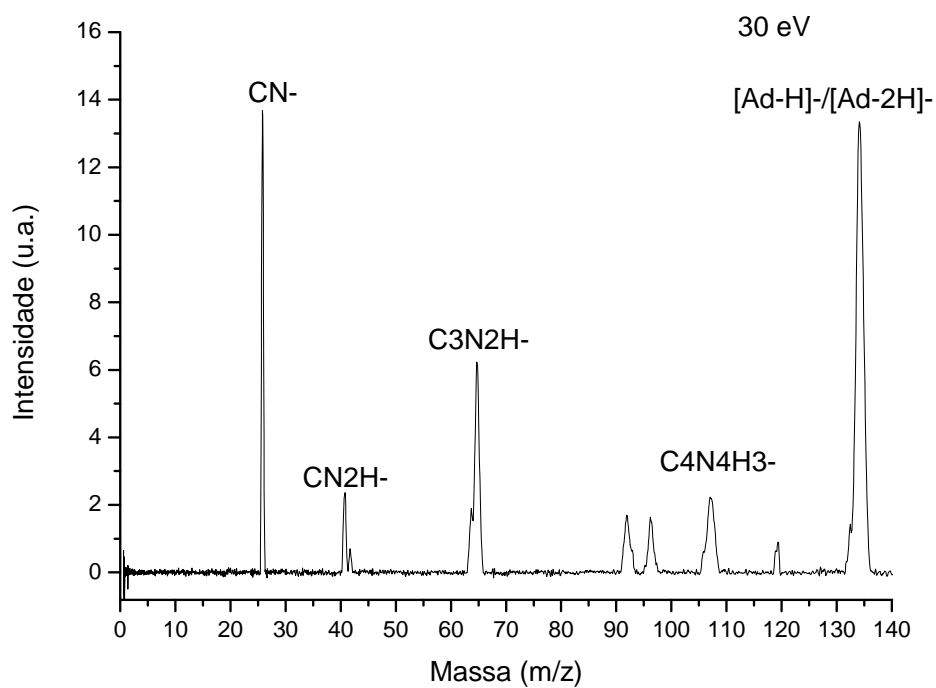
Figura 6.1: Curva de calibração quadrática canal (tempo de voo)-massa.

6.2 Resultados obtidos

Os espectros obtidos, com subtracção do fundo e tratamento efectuado, são em seguida apresentados. Antes de prosseguir, é importante referir que a energia com que o electrão pode ser transferido para a molécula é diferente da energia de feixe, tal como da energia disponível para colisão no centro de massa (equação 5.9). A esta última, tem de se subtrair a energia de ionização do potássio:

$$E_{dis} = 0,9 \frac{M_m}{M_m + M_k} E_{feixe} - 4,34 \text{ eV} \quad (6.1)$$





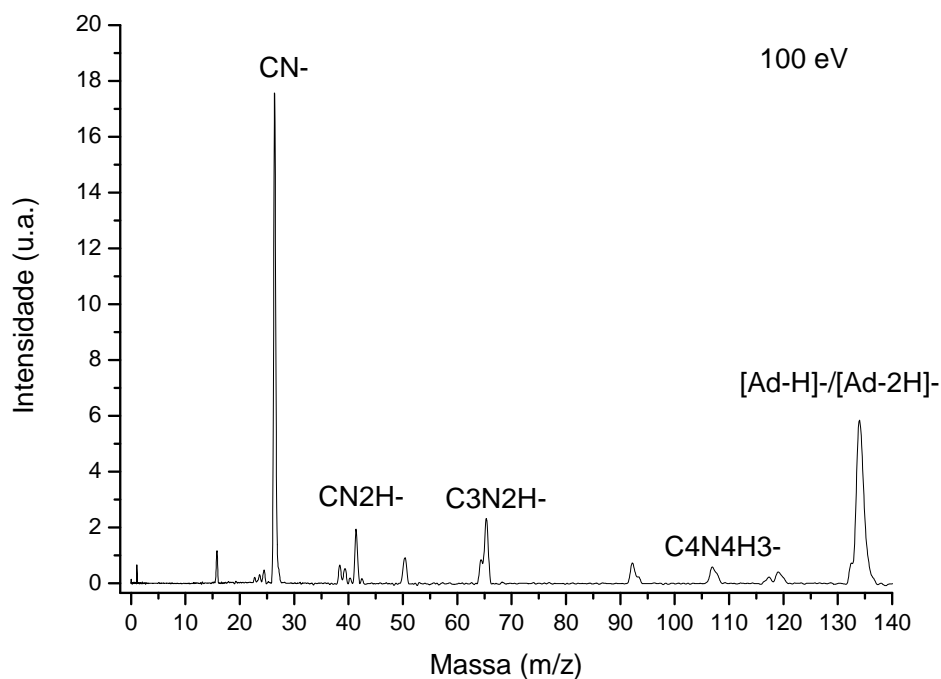


Figura 6.2: Espectros de massa de iões negativos resultante de colisões de átomos de potássio com moléculas de adenina, obtidos a 12, 15, 30, 70 e 100 eV de energia de feixe.

No seguinte subcapítulo será feita a discussão dos fragmentos formados. Na figura 6.3 está representada a tabela resumo dos frgamentos obtidos por captura electrónica dissociativa e transferência de electrão (em cima). As intensidades de fragmentação relativa (*branching ratio*) dos fragmentos discutidos, em função da energia estão representadas em baixo. A intensidade relativa de um fragmento é obtida pelo quociente entre a área do respectivo pico e a fragmentação total, obtida pela soma daa áreas todos os fragmentos, detectados num espectro de massa a uma determinada energia de colisão.

Fragmento	Massa (u.m.a.)	Captura electrónica [42]	Transferência de electrão
[Ad-H] ⁻	134	☑	☑
[Ad-2H] ⁻	133	☑	☑
[Ad-3H] ⁻	132	☑	☑
[Ad-NH ₂] ⁻	119	☑	☑
[Ad-NH ₃] ⁻	118	☑	✗
C ₅ HN ₄ ⁻	117	☑	☑
C ₄ H ₃ N ₄ ⁻	107	☑	☑
C ₃ H ₄ N ₄ ⁻	96	✗	☑
C ₄ H ₂ N ₃ ⁻	92	☑	☑
C ₃ H ₃ N ₃ ⁻ /C ₄ H ₅ N ₂ ⁻	81	☑	✗
(HCN) ₂ CN ⁻	80	☑	✗
C ₃ N ₂ H ₂ ⁻	66	☑	☑
C ₃ N ₂ H ⁻	65	☑	☑
C ₃ N ₂ ⁻	64	☑	☑
C ₂ H ₂ N ₂ ⁻ /C ₃ H ₄ N ⁻	54	☑	✗
C ₂ HN ₂ ⁻ /C ₃ H ₃ N ⁻	53	☑	✗
CN ₂ H ₂ ⁻	42	☑	☑
CN ₂ H ⁻	41	☑	☑
CN ⁻	26	☑	☑
NH ₂ ⁻	16	✗	☑
NH ⁻	15	✗	☑
H ⁻	1	☑	☑

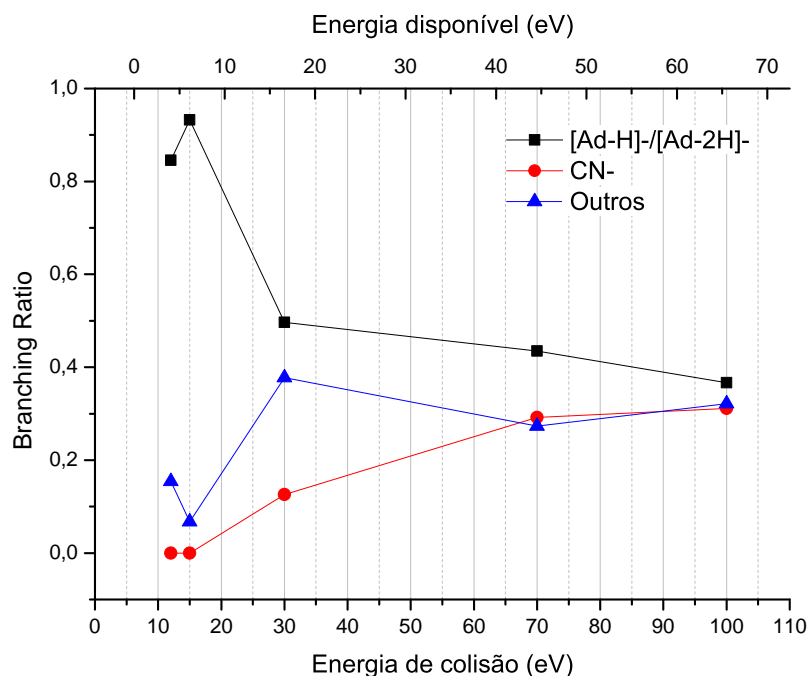


Figura 6.3: Em cima: tabela de fragmentos observados em captura electrónica dissociativa (CED) e transferência de electrão; Em baixo: *Branching ratio* dos fragmentos principais.

6.2.1 [Ad-H], [Ad-2H]⁻ e [Ad-3H]⁻: Anião progenitor mono, dupla e triplamente desidrogenado

No espectro de colisão a 8 eV, 1,2 eV de energia disponível, não são visíveis quaisquer fragmentos. As ressonâncias acedidas em transferência de electrão são portanto superiores a esta energia. O anião progenitor desidrogenado tem uma massa de 134 u. O aparecimento de [Ad-H]⁻/[Ad-2H]⁻ acontece a energias de feixe entre 8 e 12 eV (1,2 e 4 eV de energia disponível). Uma vez que a massa correspondente aos iões [Ad-H]⁻ e [Ad-2H]⁻ está fora da actual resolução em massa (120), não se descarta a hipótese de ambos os iões serem formados. Observando os perfis de ressonância de CED, podemos concluir que a 12 eV (4 eV de energia disponível) há formação tanto de [Ad-H]⁻ como de [Ad-2H]⁻, sendo o primeiro mecanismo aquele que predomina [42]. Considerando que a 4 eV os estados acedidos em CED e transferência de electrão são os mesmos, a possibilidade de formação destes dois fragmentos é considerada, estando ambos convoluídos num só pico.

As orbitais moleculares de mais baixa energia, calculadas com B3LYP, estão representadas na figura 6.5. As três primeiras são do tipo π^* e a quarta do tipo σ^* . A captura do electrão numa orbital do tipo π^* , por si só, dificilmente conduz a dissociação. Por outro lado, a captura numa orbital do tipo σ^* ou acoplamento de uma orbital do tipo σ^* com uma do tipo π^* , pode efectivamente culminar em dissociação molecular. Normalmente o tempo de vida de um estado acedido por uma orbital σ^* é inferior aos que envolvem acoplamento das orbitais, dado o seu carácter anti-ligante.

A largura das ressonâncias de CED têm uma relação com o tempo de vida dos respectivos estados acedidos[43] de acordo com:

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (6.2)$$

onde τ é o tempo de vida do estado e Γ a largura da ressonância. Observando os perfis de ressonância da [Ad-H]⁻ descrito por Huber *et al.* [42], podemos constatar que abaixo de 1,3 eV, as suas larguras são pequenas, indicando que o tempo de vida do estado acedido é longo. Normalmente estados com elevados tempos de vida podem dever-se a ressonâncias de Feshbach, isto é, a estados aniónicos que se encontram energeticamente abaixo do estado neutro (canais fechados), e cuja dissociação molecular esteja apenas acessível por fenómenos de tunelamento. Para tal, é necessário que haja um acoplamento entre uma das orbitais π^* e uma σ^* . Calcularam-se assim as curvas de energia potencial em função da distância N9-H15, N11-H12/13, C8-H14 e C2-H10. A única evidência de um acoplamento entre orbitais é verificada para N9-H15. A curva de energia potencial e o acoplamento das orbitais $\pi_1^*-\sigma^*$ está representado na figura 6.5. As restantes ressonâncias apresentam uma maior largura, ao que correspondem estados com menor tempo de vida, provavelmente devido à captura directa noutras orbitais anti-ligantes.

Recorrendo aos funcionais BLYP, B3LYP e CAM-B3LYP, calcularam-se as entalpias de dissociação dos vários átomos de hidrogénio, a 500 K: $\Delta H^{500K} = (H_{[Ad-H]}^{500K} + H_H^{500K}) - H_{Ad^-}^{500K}$. A tabela da figura 6.6 apresenta os resultados obtidos, comparativamente às

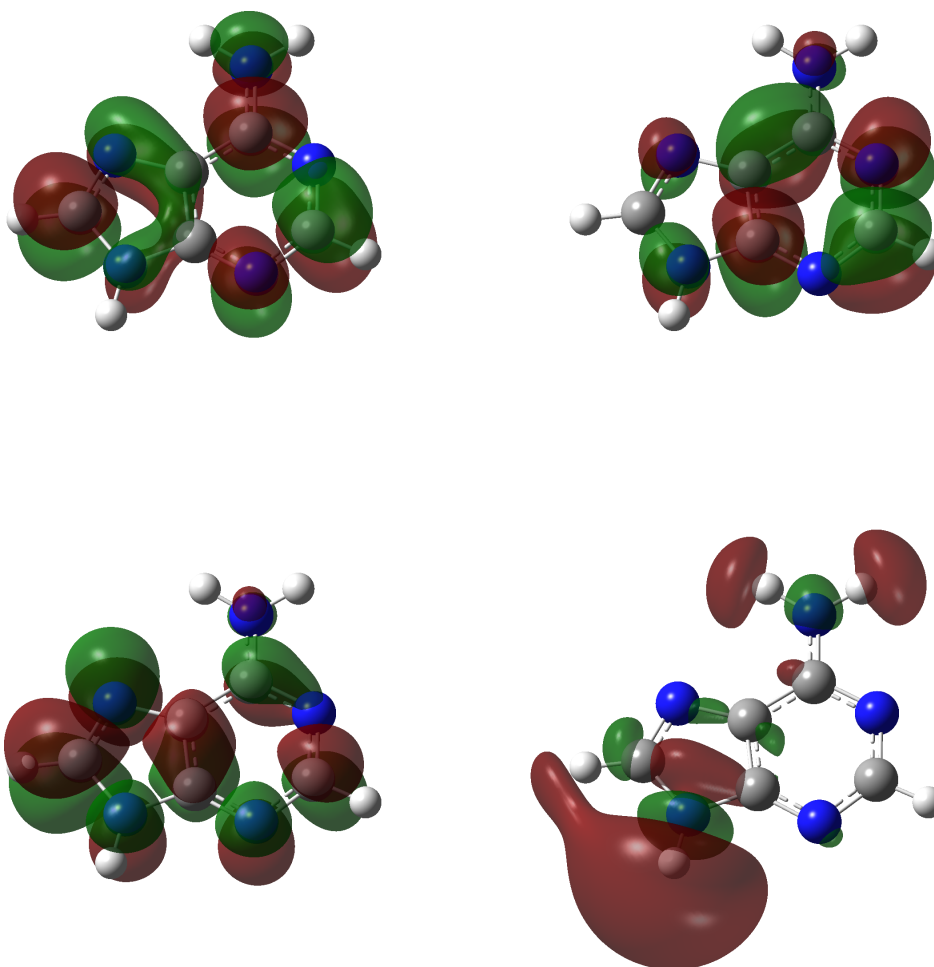


Figura 6.4: representação das 4 primeiras LUMO's da adenina obtidas com B3LYP/6-31G(d), na geometria neutra, otimizada com B3LYP/6-311+G(d,p). De cima para baixo e da esquerda para a direita: π_1^* (0,88 eV); π_2^* (1,53 eV); π_3^* (2,46 eV); σ^* .

energias experimentais de CED [44], onde podemos observar que os resultados teóricos e experimentais são concordantes.

A uma energia de colisão de 15 eV (onde a energia disponível é de 6,1 eV) a formação de $[\text{Ad-3H}]^-$ está acessível. De acordo com estudos de CED [42] a formação deste fragmento aniônico através de uma ressonância *core excited* centrada a cerca de 6 eV. Deste modo podemos concluir que se estivermos a aceder aos mesmos estados que em captura electrónica dissociativa, então a formação de $[\text{Ad-3H}]^-$ pode ocorrer em transferência de electrão. Em face da limitação da resolução em massa, é difícil observar tal fragmento devidamente resolvido no espectro de massa.

De acordo com a tabela da figura 6.6, as ligações N9-H e N11-H são as que requerem

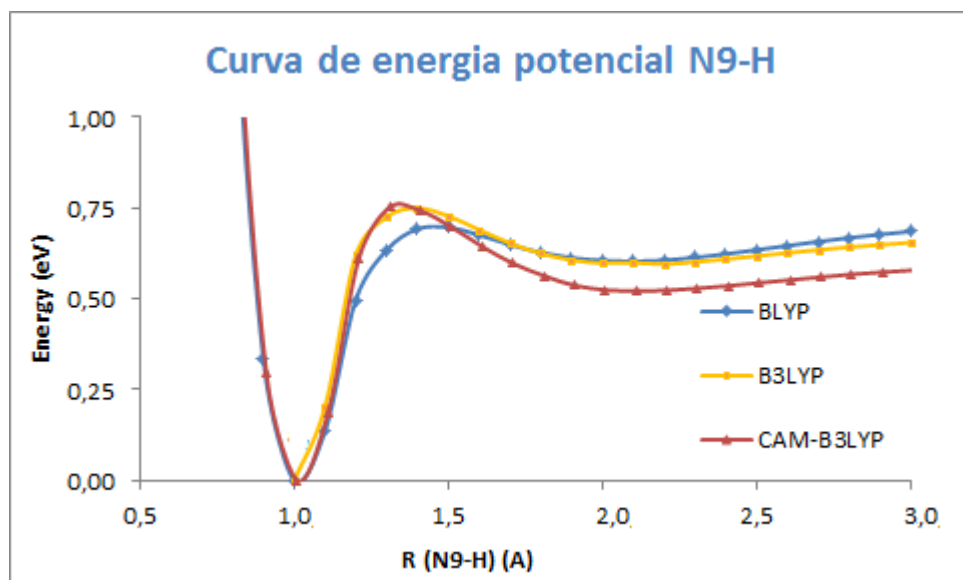
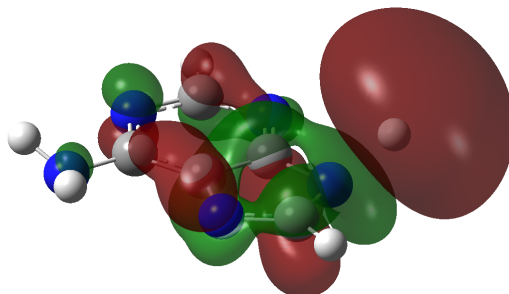


Figura 6.5: Em cima: acoplamento das orbitais $\pi_1^*-\sigma^*$ na adenina aniônica; Em baixo: Curva de energia potencial para a adenina aniônica ao longo da coordenada N9-H. O acoplamento das curvas diabáticas ocorre entre 1,3 e 1,5 Å.

menos energia para a dissociação do hidrogénio. Denifl *et al.* [44] demonstraram selectividade quanto à posição e ligação em processos de captura electrónica dissociativa em adenina. Também em processos de transferência de electrão foi recentemente demonstrada que a desidrogenação é selectiva quanto à posição e ligação, no caso da timina e uracilo, através da variação da energia de colisão [46]. De forma a estudar processos de selectividade na adenina, a adenina metilada na posição N9 (9-metiladenina) e duplamente metilada no grupo amina (6-dimetilaminopurina) foram estudadas em processos de transferência de electrão a energias de colisão de 15 e 100 eV. Na figura 6.7. estão representados os espectros de massa de iões negativos para estas moléculas. Através da

Átomo	BLYP ^a	B3LYP ^a	CAM-B3LYP ^b	CED (experimental) ^c
C2	3,42±0,46	3,43±0,40	3,32±0,40	3,63
C8	2,34±0,46	2,29±0,40	2,18±0,40	2,53
N9	0,76±0,46	0,69±0,40	0,57±0,40	0,94
N11	1,49±0,46	1,49±0,40	1,38±0,40	1,72

Figura 6.6: Energias de dissociação, em eV, dos átomos de hidrogénio nas diferentes posições C e N. a: Incertezas retiradas de [45]; b: Não foram encontradas referências à incerteza nas entalpias de reacção. É adoptado o mesmo valor que B3LYP, 0,40 eV. c: Valores experimentais retirados de [44].

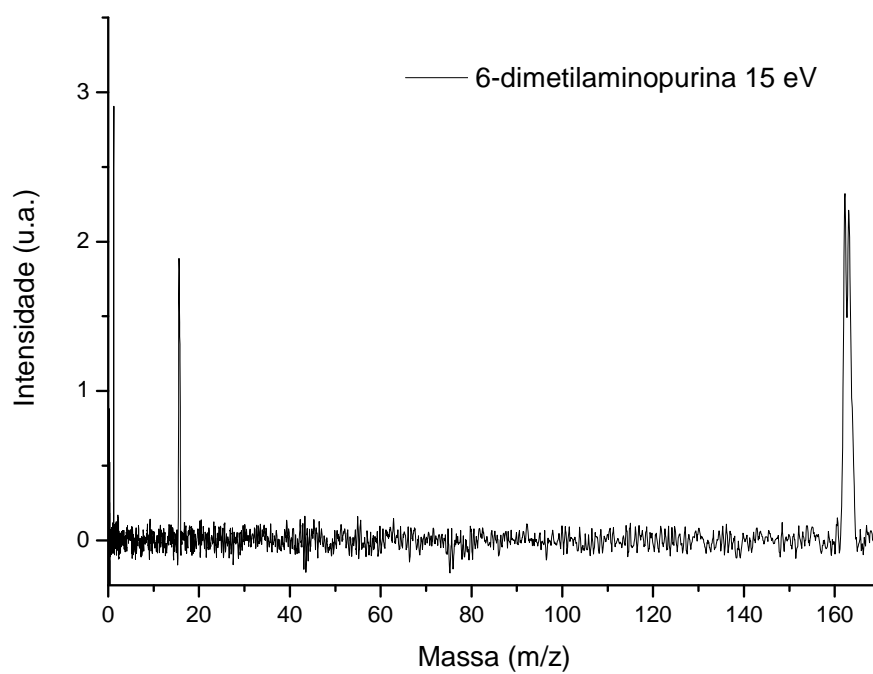
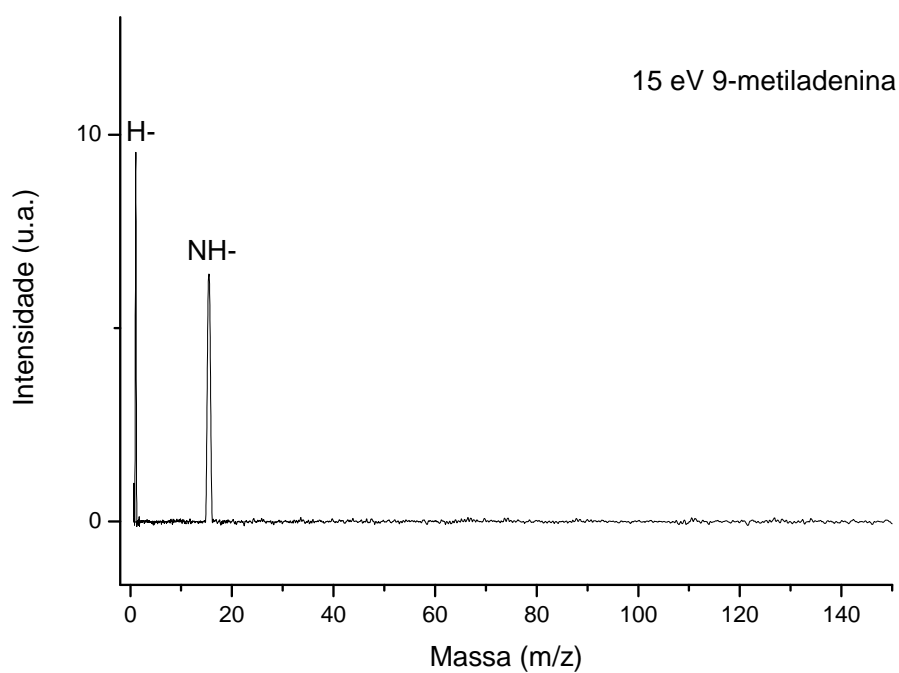
análise dos espectros de 15 eV, no caso da 9-metiladenina, a supressão do anião progenitor desidrogenado é verificada. Deste modo por comparação com o espectro da adenina à mesma energia, a abstracção do hidrogénio é conseguida através da ruptura da ligação N9-H. O processo de transferência de electrão em colisões com 6-dimetilaminopurina vem demonstrar que a abstracção do átomo de hidrogénio ocorre efectivamente na posição N9, dada a presença de $[\text{Ad-H}]^-$ no espectro.

Nos espectros a 100 eV verifica-se a formação do anião progenitor desidrogenado, tanto na 9-metiladenina como na 6-dimetilaminopurina. Verifica-se também a formação de $[\text{Ad-CH}_3]^-/[\text{Ad-CH}_4]^-$, uma vez que a energia é suficiente para quebrar qualquer ligação de hidrogénio.

Concluindo, a desidrogenação para uma energia de colisão de 12 eV (4 eV de energia disponível) é obtida apenas através da ligação N9-H, enquanto que a 100 eV é obtida através de todas as ligações, ou seja N9, N11, C8 e C2.

6.2.2 CN^-

O ião CN^- é um dos fragmentos predominantes, tanto em CED como em transferência de electrão. A formação deste fragmento é conseguida através de 3 ressonâncias: a primeira centrada a 5,8 eV, a segunda centrada a 6,7 eV e a terceira centrada em 11,5 eV [42]. Já em transferência de electrão, a formação do fragmento CN^- faz-se para uma energia disponível entre 6 e 16 eV. De forma a melhor compreender o mecanismo de formação do CN^- foram calculadas curvas de energia potencial a duas dimensões, ao longo das coordenadas N7-C8/C4-N9 com e sem os hidrogénios ligados ao C8 e N9. Foi tido em conta a possibilidade de um mecanismo de decomposição directa ou mecanismo de decomposição a dois passos: com transferência interna dos átomos de hidrogénio e consequente quebra de CN^- , ou formação de CN^- após desidrogenação inicial. Da análise da figura 6.3. é visível a complementariedade entre a formação de $[\text{Ad-H}]^-/[\text{Ad-2H}]^-$ e CN^- . Uma vez que a formação de $[\text{Ad-H}]^-/[\text{Ad-2H}]^-$ diminui com o aumento de energia de colisão e a formação de CN^- aumenta, os dois mecanismos estarão associados. Na figura 6.8 está esquematicamente representado o esquema dos possíveis caminhos envolvidos na formação de C8N9^- .



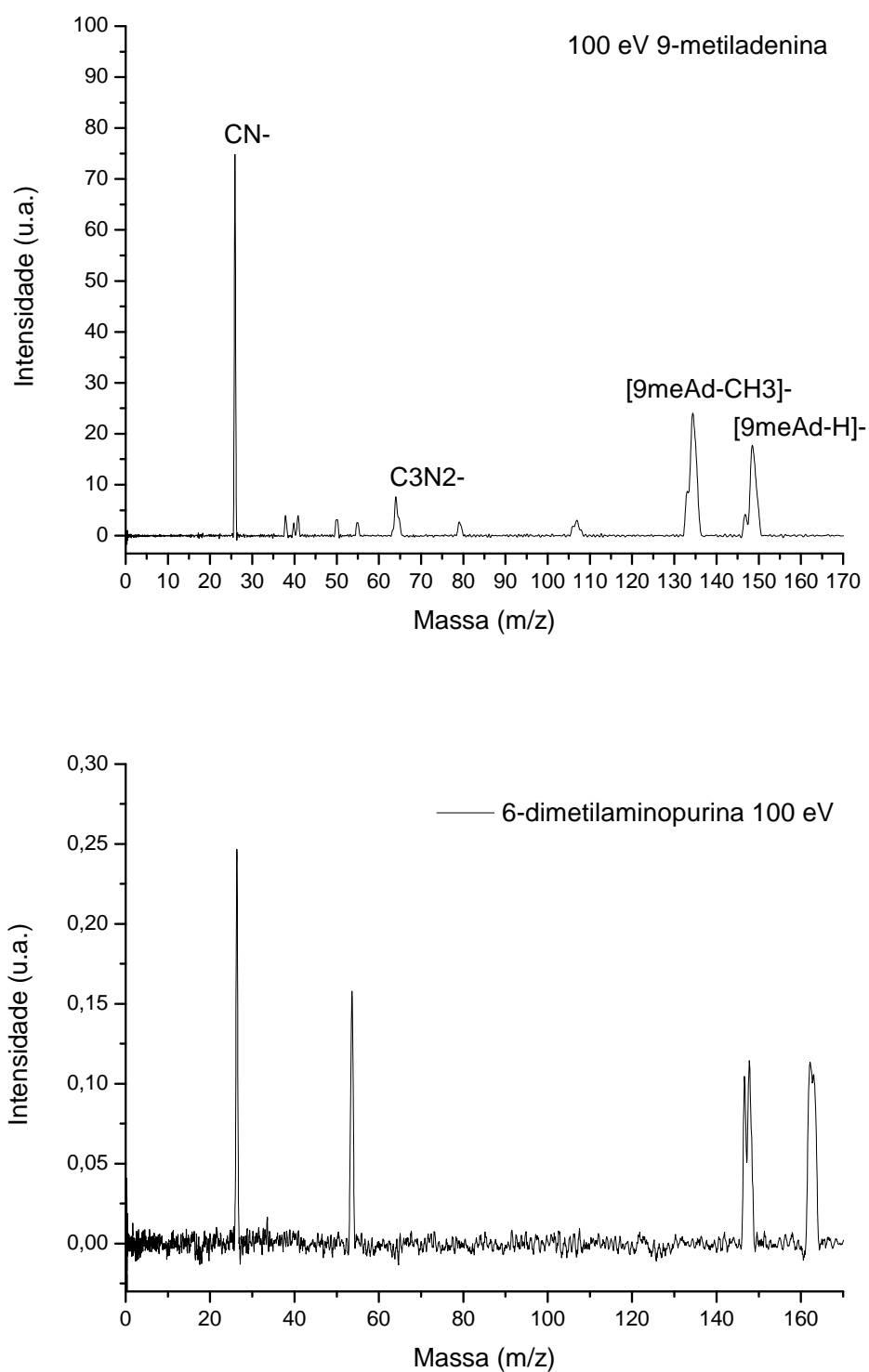


Figura 6.7: Espectros de massa de iões negativos provenientes da interação potássio com 9-metiladenina e 6-dimetilaminopurina: em cima, com uma energia de feixe de 15 eV; em baixo, com uma energia de feixe de 100 eV.

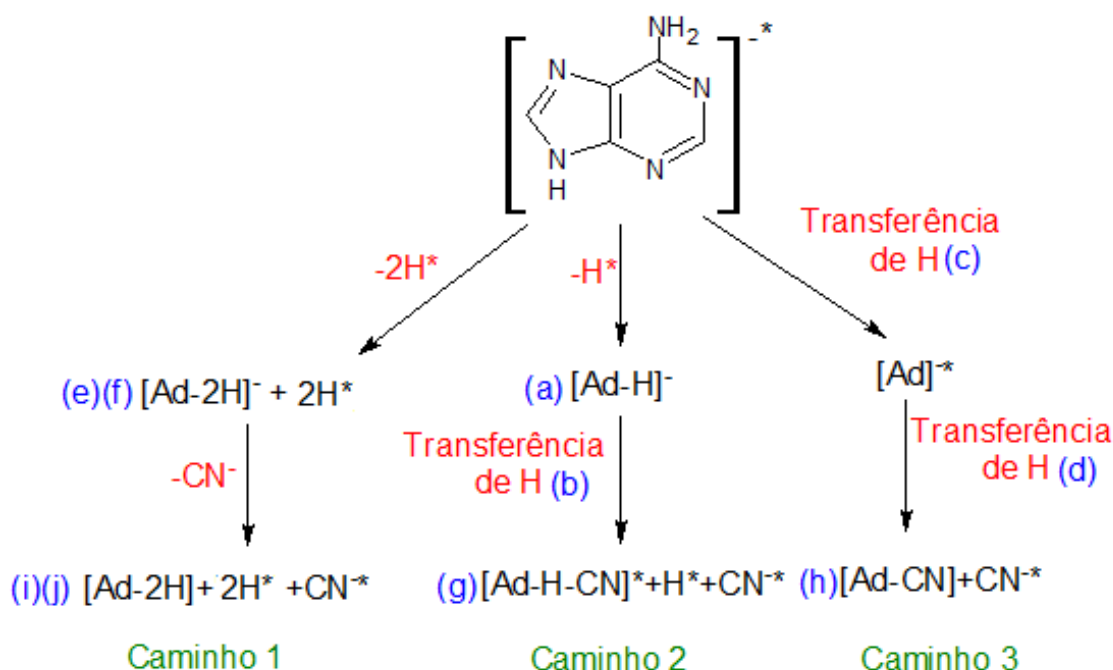
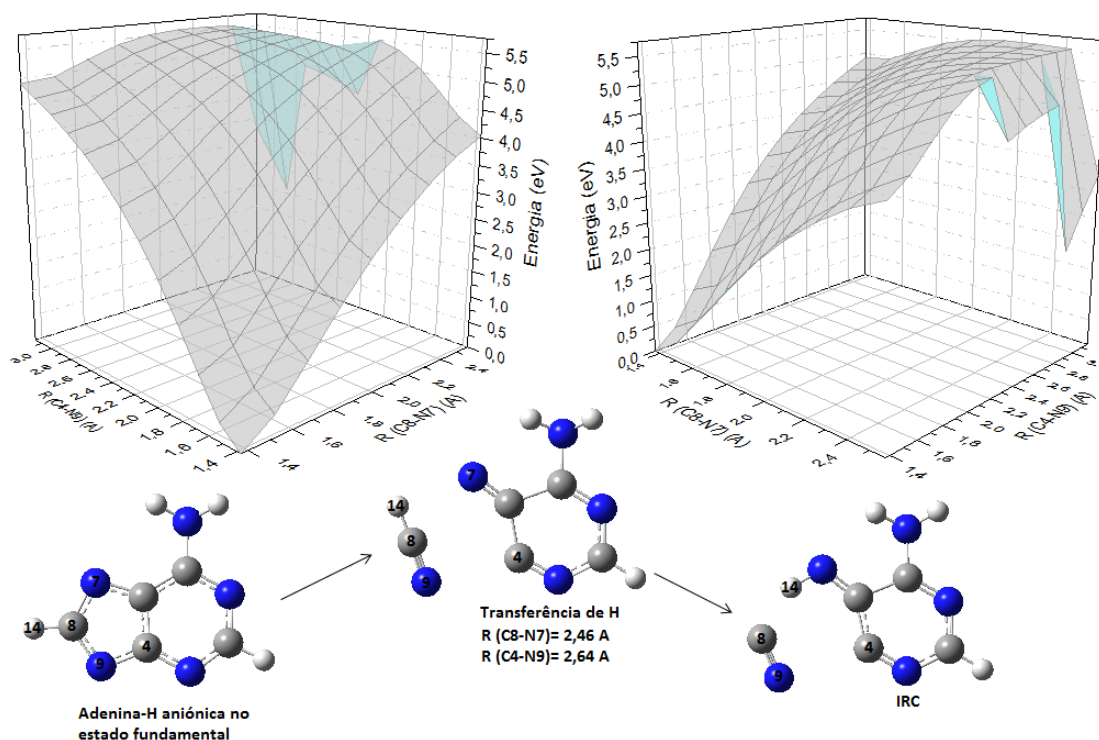
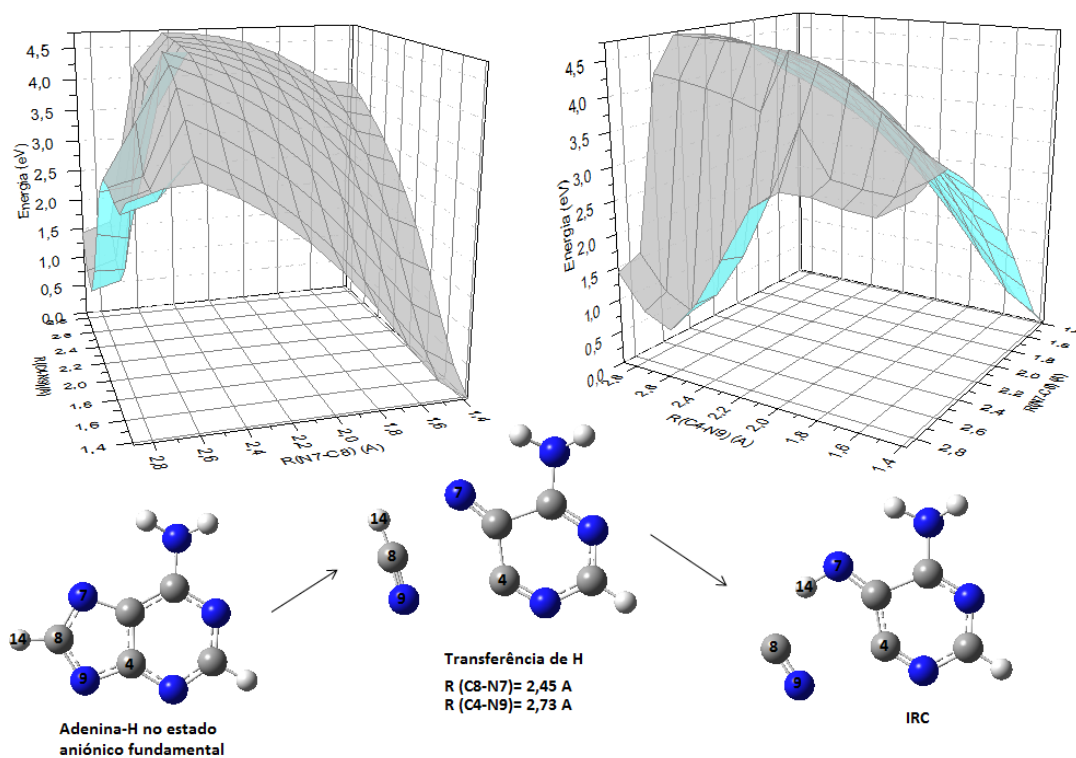


Figura 6.8: Esquema com as possíveis reacções que originam a formação de $CN^{\bullet-}$ a partir da posição C8N9.

O caminho 1, que envolve a abstracção dos dois átomos de hidrogénio das posições C8 e N9, tem uma energia de aparecimento de $[5,36 \pm 0,92]$ eV para o funcional BLYP, $[5,59 \pm 0,80]$ eV para o funcional B3LYP e $[5,61 \pm 0,80]$ eV para o funcional CAM-B3LYP. Os erros para as energias de dissociação dos átomos de hidrogénio foram retirados de [45]. Para o funcional CAM-B3LYP não foi encontrada nenhuma referência aos erros das energias de dissociação, pelo que se utilizou um valor igual ao B3LYP, 0,40 eV. Os intervalos de valores estão de acordo com os resultados obtidos em CED [42]. De acordo com os resultados teóricos, é possível que a abstracção inicial dos hidrogénios nas posições C8 e N9 conduza de facto à formação de $CN^{\bullet-}$.

As curvas de energia potencial associadas ao caminho 2 encontram-se representadas na Figura 6.9. Podemos observar em todas elas um decréscimo súbito de energia em torno de $R(C8-N7) = 2,4-2,5 \text{ \AA}$, indicando um possível estado de transição. Relaxando todas as coordenadas, encontram-se, de facto, os estados de transição cujas coordenadas $R(C8-N7)/R(C4-N9)$ são especificadas na Figura 6.9. A procura dos produtos de reacção é bem sucedida, terminando com a transferência de hidrogénio do C8 para N7. As barreiras energéticas para este processo são de $[4,90 \pm 0,37]$ eV (BLYP), $[4,72 \pm 0,20]$ eV (B3LYP) e $[5,33 \pm 0,16]$ eV (CAM-B3LYP). Os erros foram retirados de [45], [47]. Incluindo a dissociação inicial do hidrogénio na posição N9, tem-se uma energia de aparecimento para o caminho 2 de $[5,66 \pm 0,83]$ (BLYP), $[5,41 \pm 0,60]$ (B3LYP) e $[5,90 \pm 0,56]$ eV (CAM-B3LYP). A energia de aparecimento das ressonâncias do $CN^{\bullet-}$ em CED [42], insere-se no intervalo dos funcionais BLYP e B3LYP, mas não do funcional CAM-B3LYP.



As curvas de energia potencial associadas ao caminho 3, representadas na Figura 6.10, apontam para a existência de estados de transição, nomeadamente em torno de $R(C4-N9) = 2,0-2,2 \text{ \AA}$ / $R(C8-N7) = 1,3-1,4 \text{ \AA}$ e em $R(C8-N7) = 2,5-2,6 \text{ \AA}$. Relaxando todas as

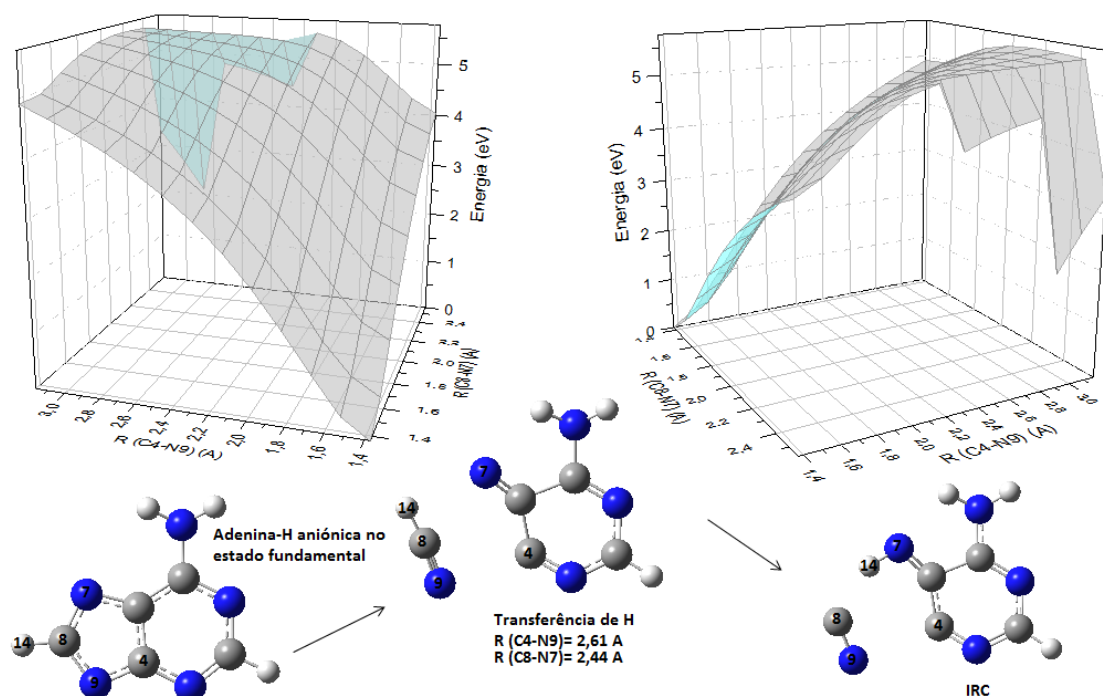
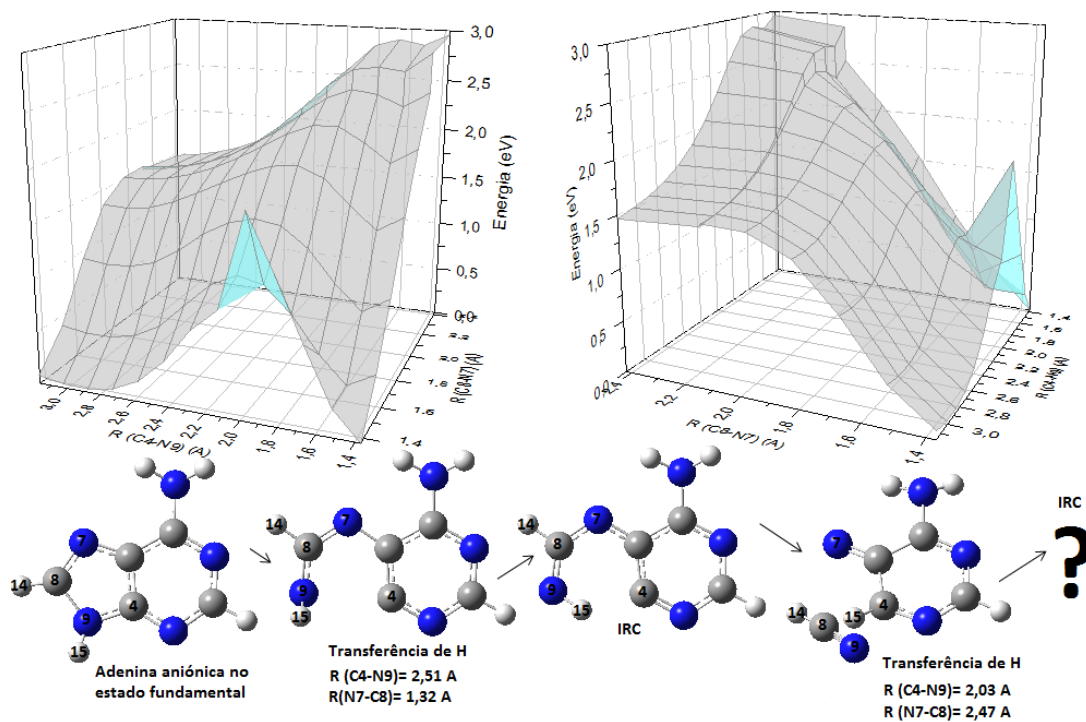
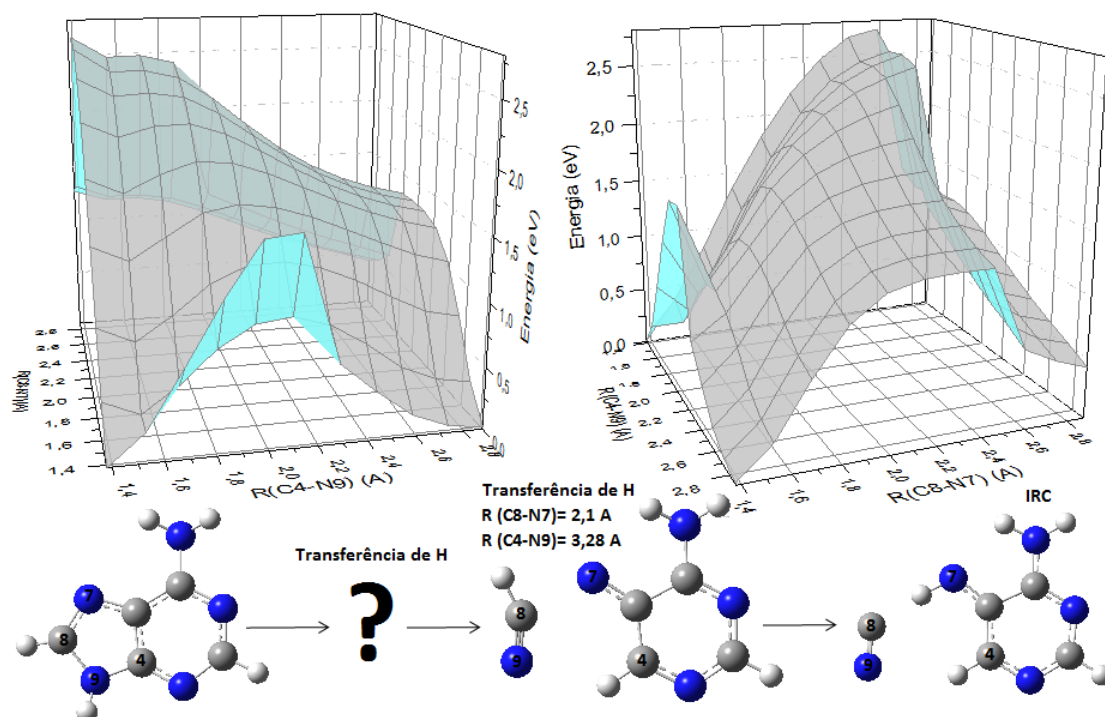


Figura 6.9: Curvas de energia potencial a duas dimensões (C8-N7 e C4-N9) da adenina: em cima, para o funcional BLYP; no centro, para o funcional B3LYP; em baixo, para o funcional CAM-B3LYP. Em baixo de cada curva de energia potencial estão representadas as geometrias dos estados de transição e produtos resultantes desses mesmos estados. Reacção (b) do caminho 2 na figura 6.8.

coordenadas, não se consegue identificar a sequência completa, qualquer que seja o funcional. Por exemplo, para o funcional BLYP não foi identificado o primeiro estado de transição; para o funcional B3LYP o primeiro estado de transição não conduzia aos produtos pretendidos; e para o funcional CAM-B3LYP o primeiro estado de transição também não levava à transferência de hidrogénio, nem se conseguiu determinar o segundo estado de transição. Vendo que nenhum dos funcionais descreve correctamente a dupla transferência de hidrogénio, coloca-se de parte a ocorrência deste processo. Adicionalmente calcularam-se as entalpias de formação do $C_6N_{11}^-$ com abstracção dupla de hidrogénio em N11 e também com abstracção tripla em N11 e N9. A primeira reacção tem uma energia de aparecimento de $[4,50 \pm 0,92]$ eV (BLYP), $[4,60 \pm 0,80]$ eV (B3LYP) e $[4,49 \pm 0,80]$ eV (CAM-B3LYP). Estes valores enquadram-se bem com a energia das ressonâncias de CED [42]. Para a segunda hipótese, em que existe perda inicial dos hidrogénios simultaneamente nas posições N9 e N11, a entalpia de reacção é de $[5,68 \pm 1,38]$ eV (BLYP), $[4,99 \pm 1,20]$ eV (B3LYP) e $[5,55 \pm 1,20]$ eV (CAM-B3LYP). Do ponto de vista energético, estas duas reacções podem representar um mecanismo de formação de CN^- . As diferentes reacções estudadas para formação de CN^- e respectivas energias de aparecimento são apresentadas na Figura 6.11 (página 45).



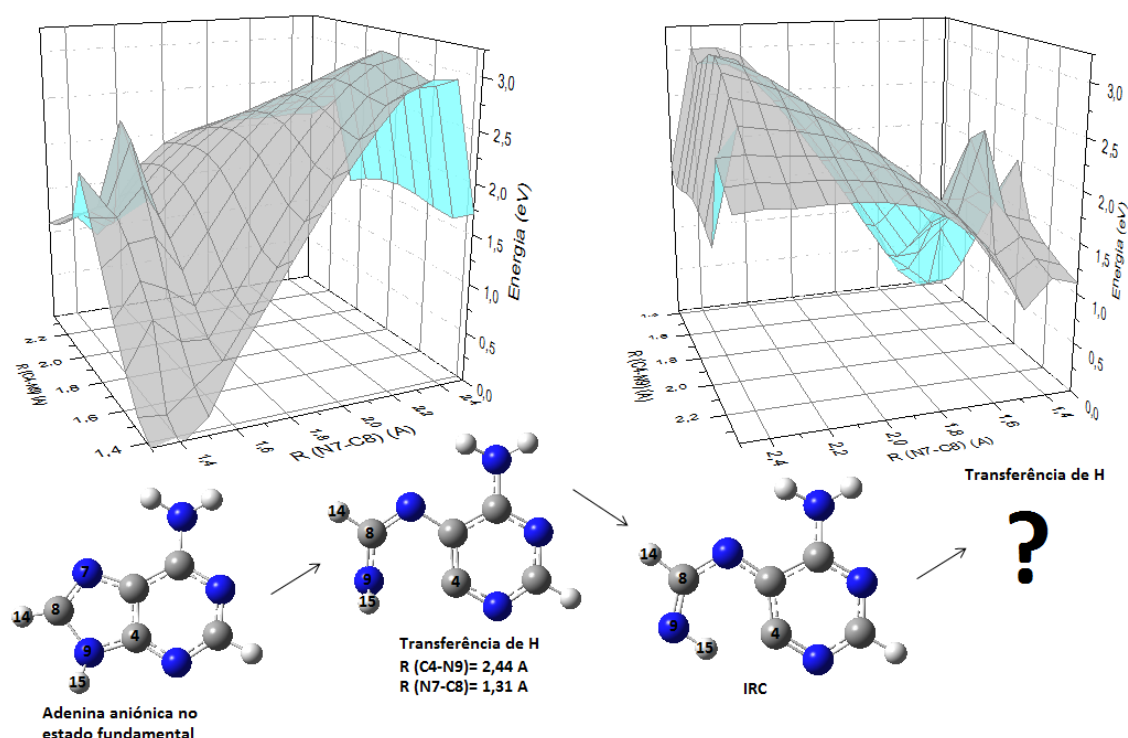


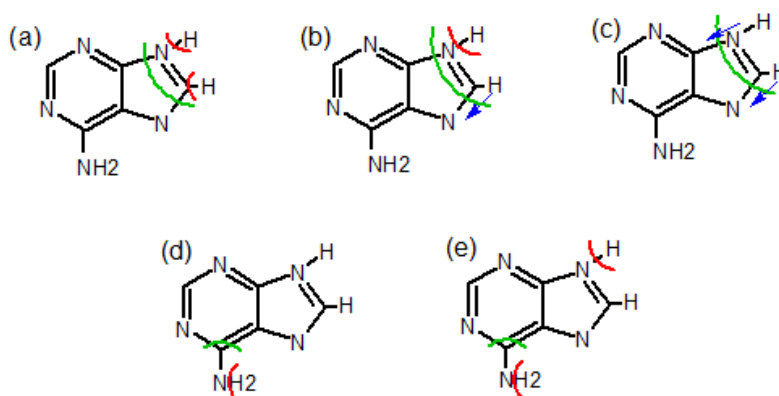
Figura 6.10: Curvas de energia potencial a duas dimensões (C8-N7 e C4-N9) da adenina: em cima, para o funcional BLYP; no centro, para o funcional B3LYP; em baixo, para o funcional CAM-B3LYP. Em baixo de cada curva de energia potencial estão representadas as geometrias dos estados de transição e produtos resultantes desses mesmos estados. Reações (c) e (d) do caminho 3 na figura 6.8.

6.2.3 Fragmentos isobáricos NH^- e CH_3^-

Nos espectros de massa à energia de colisão de 15 eV da 9-metiladenina é visível um fragmento com 15 u, à qual se atribui o $\text{NH}^-/\text{CH}_3^-$. Não se consegue distinguir efectivamente qual dos fragmentos é formado (ou se são ambos) com o actual espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear, mas espera-se ser possível com o espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão. De acordo com NIST [48], NH possui 15,0146 u e o CH_3 15,0345 u. Usando a expressão 1.1, o espectrómetro deverá ter uma resolução de aproximadamente 754 (considerando $m=15$) para que seja possível separar as duas massas.

6.2.4 Outros fragmentos

Os fragmentos cuja intensidade de fragmentação é inferior a 15% são discutidos neste subcapítulo. Tanto o fragmento NH_2^- como a $[\text{Ad-NH}_2]^-$ são detectados em transferência de electrão. O fragmento NH_2^- surge a energias ≤ 15 eV, enquanto que o fragmento $[\text{Ad-NH}_2]^-$ a energias ≥ 30 eV. Em processos de CED, é apenas verificado o aparecimento do anião $[\text{Ad-NH}_2]^-$ através de ressonâncias centradas a 0, 1,1 e 5,7 eV [42]. Esta diferença entre os processos de transferência de electrão pode ser justificada pela presença do catião de potássio no complexo de colisão, favorecendo a formação de NH_2^- em detrimento de



Reacção	BLYP	B3LYP	CAM-B3LYP
(a)	5,36±0,92	5,59±0,80	5,61±0,80
(b)	5,66±0,83	5,41±0,60	5,90±0,56
(c)	-	-	-
(d)	4,50±0,92	4,60±0,80	4,49±0,80
(e)	5,68±1,38	4,99±1,20	5,55±1,20

Figura 6.11: Resumo de diferentes reacções a partir das quais se pode formar CN^- . A linha vermelha representa a dissociação inicial dos hidrogénios; a seta azul a transferência intramolecular dos hidrogénios; a linha verde, a dissociação do CN^- . Em baixo: tabela com as energias de cada reacção (valores em eV).

$[\text{Ad-NH}_2]^-$ a baixas energias. Realça-se também a presença de NH^- a 15 eV, podendo este mecanismo estar associado à perda inicial do hidrogénio na posição N11. Se assim for, a energia de aparecimento para abstracção de hidrogénio nesta posição faz-se entre 12 e 15 eV (4,0 e 6,1 eV de energia disponível).

Os fragmentos aniónicos $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}^-$ e CN_2H^- aparecem nos espectros de CED e transferência de electrão. Os seus perfis de ressonância em captura electrónica [42] prevêm intensidades de formação maiores para a massa de 65 u, concordante com os nossos resultados. Ambos apresentam uma ressonância larga acima de 10 eV, e que pode resultar da captura directa na LUMO+5, do tipo σ^* , representada na figura 6.12. Esta orbital apresenta carácter dissociativo entre C8-H14, e entre carbonos dos dois anéis, podendo levar à formação tanto de $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}^-$ como de CN_2H^- .

O ião $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_2^-$ é formado através de ressonâncias centradas em 5,6 e 6,7 eV [42]. Este fragmento é verificado para energias de colisão entre 30 e 100 eV. A intensidade relativa em transferência de electrão mantém-se aproximadamente constante.

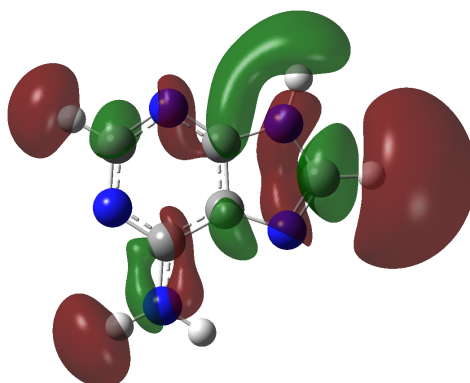


Figura 6.12: LUMO+5 da adenina, calculada com B3LYP/6-31G(d). O carácter anti-ligante apresentado pode resultar na formação de CN_2H^- ou $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}^-$.

O fragmento C_3N^- é apenas observado a energias de colisão superiores a 50 (16 eV de energia disponível) e apenas em transferência de electrão.

Conclusões e trabalho futuro

O objectivo central do trabalho proposto nesta dissertação foi o dimensionamento de um novo espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão a instalar no aparelho de feixes moleculares cruzados do Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares, CEFITEC. O actual espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear apresenta uma resolução em massa de 120. Após este dimensionamento é esperado um aumento de resolução para cerca de 3000. Adicionalmente processos de transferência de electrão em colisões potássio-adenina foram estudados a diferentes energias de colisão. Os fragmentos negativos formados nestes processos, para energias entre 8 e 100 eV, foram ainda analisados pela razão massa/carga com o espectrómetro de massa do tipo tempo de voo linear. O principal fragmento para energias de colisão superiores a 8 eV é o anião progenitor desidrogenado. O anião CN^- é formado a todas as energias de colisão superiores a 15 eV. É também verificado um aumento do padrão de fragmentação com o aumento da energia de colisão. De forma a melhor compreender o processo de desidrogenação, efectuaram-se estudos de colisão potássio com derivados da adenina, 9-metiladenina e 6-dimetilaminopurina. De notar que no caso do alvo 9-metiladenina, o anião progenitor desidrogenado não é detectado, contrastando com o caso da 6-dimetilaminopurina. Deste modo conclui-se que a abstracção do átomo de hidrogénio para uma energia de colisão de 15 eV ocorre da ruptura da ligação N9-H. Para energias de colisão elevadas (cerca de 100 eV), a desidrogenação é verificada para as três moléculas bem como a perda do grupo metilo no caso dos alvos metilados. Observou-se ainda a formação de fragmentos isobáricos $\text{NH}^-/\text{CH}_3^-$. Com o actual espectrómetro de massa é impossível identificar qual dos fragmentos é formado. Com a implementação do novo espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão será possível a identificação correcta destes fragmentos. Com o objectivo de melhor compreender os mecanismos de fragmentação envolvidos neste processo, adicionalmente foram desenvolvidos estudos de DFT com os funcionais BLYP, B3LYP e CAM-B3LYP. Do ponto de vista termodinâmico, cinco mecanismos de formação de CN^- foram propostos. Destes,

apenas o que envolve dupla transferência intramolecular dos átomos de hidrogénio parece improvável. Todos os outros têm uma energia de aparecimento inferior às energias das ressonâncias em CED, podendo levar à formação do anião CN^- . Após instalação do novo espectrómetro de massa do tempo tipo de voo reflectrão é de todo o interesse um estudo completo da molécula purina de forma a complementar os resultados obtidos com a adenina e os derivados metilados. O estudo do processo de transferência de electrão da 4-aminopirimidina, assim como do imidazol contribuirão para uma melhor compreensão do processo de fragmentação da adenina. Ainda, na continuação deste trabalho, sugere-se o estudo de purinas halogenadas. Bases nucleotídicas halogeandas têm sido sugeridas e utilizadas como radiofármacos aplicados em tratamentos de quimioterapia. Deste modo, o estudo detalhado dos mecanismos de fragmentação a nível molecular é de elevado interesse.




Bibliografia

- [1] *Science.howstuffworks.com/mass-spectrometry5.htm*.
- [2] J. H. Gross, "Direct analysis in real time-a critical review on dart-ms", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, p. 63, 2014.
- [3] C. Dass, *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. New Jersey, Wiley-Interscience, 2007, p. 67.
- [4] F. Ferreira da Silva, M. Lança, D. Almeida, G. García e P. Limão-Vieira, "Anionic fragmentation of glycine upon potassium-molecule collisions", *Eur. Phys. J. D*, vol. 66, p. 78, 2012.
- [5] R. Antunes, "The role of halouracils in radiotherapy studied by electron transfer in atom-molecule collisions experiments", tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [6] D. Almeida, "Transferência de electrão em bases de adn: Espectrómetro de massa do tipo tempo de voo", tese de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2007.
- [7] M. Guilhaus, "Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry", *J. Mass. Spectrom.*, vol. 30, p. 1519, 1995.
- [8] W. C. Wiley e I. H. McLaren, "Time-of-flight mass spectrometry with improved resolution", *Rev. Sci. Inst.*, vol. 25, p. 1250, 1955.
- [9] E. W. Schlag, *Time of flight mass spectrometry and its applications*. Amsterdam, Elsevier Science B. V., 1994.
- [10] M. R. Scheinfein e D. N. Seidman, "Time aberrations of uniform fields: An improved reflectron mass spectrometer for an atom-probe field-ion microscope", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, p. 3126, 1993.

-
- [11] B. A. Mamyurin, V. I. Karataev, D. V. Shmill e V. A. Zagulin, "The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution", *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 64, p. 82, 1973.
- [12] R. T. Short e P. J. Todd, "Improved energy compensation for time-of-flight mass spectrometry", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 5, p. 779, 19.
- [13] D. Almeida, R. Antunes, G. Martins, S. Eden, F. Ferreira da Silva, Y. Nunes, G. García e P. Limão-Vieira, "Electron transfer-induced fragmentation of thymine and uracil in atom-molecule collisions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 1, 2011.
- [14] W. R. Gwntry, Y.-T. Lee e B. H. Mahan, *Report: Charge transfer between positive alkali ions and atoms*, 1968.
- [15] H. Pauly, *Atom, molecule and cluster beams I: Basic theory, production and detection of thermal energy beams*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000, sub-capítulo 5.3. *Surface ionization (Langmuir-Taylor detector)*.
- [16] P. Hohenberg e W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.*, vol. 136, p. 864, 1964.
- [17] P. Atkins e R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, New York, 2011, p. 258.
- [18] W. Kohn e L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, vol. 140, p. 1133, 1965.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis", *Can. J. Phys.*, vol. 58, p. 1200, 1980.
- [20] R. O. Jones e O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, p. 689, 1989.
- [21] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [22] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [23] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll e H. Preuss, "Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 157, p. 200, 1989.
- [24] A. M. Lee e N. C. Handy, "Dissociation of hydrogen and nitrogen molecules studied using density functional theory", *J. Chem. Soc. Faraday*, vol. 89, p. 3999, 1993.
- [25] C. Adamo e V. Barone, "Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mpw and mpw1pw models", *J. Chem. Phys.*, vol. 108, p. 664, 1998.

-
- [26] J. P. Perdew e Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 13 244, 1992.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [28] A. D. Becke, "A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories", *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 1372, 1993.
- [29] A.D. Becke, "Density functional thermochemistry iii. the role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [30] J. Tao e J. P. Perdew, "Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146 401, 2003.
- [31] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao e J. P. Perdew, "Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes", *J. Chem. Phys.*, vol. 119, p. 12 129, 2003.
- [32] A. D. Boese e J. M. Martin, "Development of density functionals for thermochemical kinetics", *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 3405, 2004.
- [33] T. Yanaia, D. P. Tew e N. C. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb- attenuating method (cam-b3lyp)", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, p. 51, 2004.
- [34] J-D. Chai e M. Head-Gordon, "Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals", *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 084 106, 2008.
- [35] O. A. Vydrov, J. Heyden, A. V. Krukau e G. E. Scuseria, "Importance of short-range versus long-range hartree-fock exchange for the performance of hybrid density functionals", *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 074 106, 2006.
- [36] S. Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correction", *J. Chem. Phys.*, vol. 124, p. 034 108, 2006.
- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian Inc. Wallingford CT: **Gaussian 09 Revision D.01**, 2009.
- [38] P. Atkins e R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, New York. Oxford University Press, 2011, p. 302.
- [39] A. E. Reed, R. B. Weinstock e F. Weinhold, "Natural population analysis", *J. Chem. Phys.*, vol. 83, p. 735, 1985.
- [40] C. Matias, "Decomposição do uracilo por colisões átomo-molécula: Formação de nco⁻", tese de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [41] R. Antunes, D. Almeida, G. Martins, N. J. Mason, G. García, M. J. P. Maneira, Y. Nunes e P. Limão-Vieira, "Negative ion formation in potassium-nitromethane collisions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 12 513, 2010.

-
- [42] D. Huber, M. Beikircher, S. Denifl, F. Zappa, S. Matejcik, A. Bacher, V. Grill e P. Scheier T. D. Mark, "High resolution dissociative electron attachment to gas phase adenine", *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 084 304, 2006.
- [43] E. Illenberger e J. Momigny, *Gaseous molecular ions: An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*. Springer Verlag, 1992.
- [44] S. Denifl, P. Sulzer, D. Huber, F. Zappa, M. Probst, T. D. Mark, P. Scheier, N. Injan, J. Limtrakul e H. Dunet R. Abouaf, "Influence of functional groups on site-selective dissociation of adenine upon low-energy electron attachment", *Angw. Chem. Int.*, vol. 46, p. 5238, 2007.
- [45] Y. Zhao e D. G. Truhlar, "New local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions", *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 194 101, 2006.
- [46] D. Almeida, F. Ferreira da Silva, G. García e P. Limão-Vieira, "Selective bond cleavage in potassium collisions with pyrimidine bases of dna", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 023 201, 2013.
- [47] R. Li, J. Zheng e D. G. Truhlar, "Density functional approximations for charge transfer excitations with intermediate spatial overlap", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 12 697, 2010.
- [48] [Http://www.nist.gov/](http://www.nist.gov/).

2015	André Rebelo	Implementação de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectão	
------	--------------	---	---